

Donor-acceptor-substituierte
Fulvene, Fulvalene und
Cyclopentadien-Ylide

Gerhard Nilz

1988

Disbui. München
1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0010

**Donor-Acceptor-substituierte Fulvene, Fulvalene
und Cyclopentadien-Ylide**

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gerhard Nilz
aus Pöttmes

September 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Rudolf Gompper

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Günther Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung : 26. 10. 1988

Zur Beurteilung eingereicht: 19. 9. 1988

Meiner Frau

und

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1984 bis März 1988 am Institut für Organische Chemie der Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rudolf Gompper

durchgeführt.

Meinem Lehrer danke ich aufrichtig für das mir entgegengebrachte Vertrauen, für zahlreiche wertvolle Anregungen sowie für seine engagierte Anleitung zu wissenschaftlichem Arbeiten.

Für die angenehme Atmosphäre und die vielen anregenden Gespräche im Arbeitskreis danke ich meinen Kollegen.

Besonderer Dank gilt

- Herrn Dr. H.-U. Wagner für die Durchführung von quantenchemischen Rechnungen und für viele wertvolle Ratschläge und kritische Diskussionen;
- Frau B. Schmidt für die eifrige und geschickte Mitarbeit am experimentellen Programm;
- Frl. G. Ried für die tatkräftige Mitarbeit im Rahmen ihrer Ausbildung;
- den Forschungspraktikanten K. Klingberg, E. Fritsch, H. Feldmann, H. Proksche und A.L. Biere für ihre Unterstützung;
- Frau C. Korb für die Arbeit am Rechner;
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für zuverlässige Ausführung der Mikroanalysen;
- Herrn H. Huber, Frl. I. Kronseder, Frl. I. Janetschek und Herrn P. Rahm für die geschickte und rasche Aufnahme der Spektren;
- Herrn R. Seidl für die Anfertigung der Massenspektren;
- Herrn Dr. G. Heywang, Bayer AG Leverkusen, für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen
- und nicht zuletzt meiner Frau für sorgfältiges Korrekturlesen.

A	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B	Allgemeiner Teil	13
1.	Donor-acceptor-substituierte Cyclopentadiene	13
1.1	Allgemeines	13
1.2	1,4-Diacceptor-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadiene	15
1.2.1	1,4-Bis(benzoxycarbonyl)-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (50)	15
1.2.2	1,4-Dibenzoyl-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (52)	16
1.2.3	Diskussion der Spektren von 50 und 52	17
1.2.4	1,4-Diarylsulfonyl-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadiene	20
1.2.5	Diskussion der Spektren von 57a und 57b	23
1.3	1,4-Diacceptor-2,3-diamino-1,3-cyclopentadiene	26
1.3.1	Cyclopentachinoxaline	27
1.3.1.1	Synthese von Cyclopentachinoxalinen	27
1.3.1.2	Diskussion der Spektren von 59-61, 63 und 64	33
1.3.1.3	Dehydrierung von Dihydrocyclopentachinoxalinen	38
1.3.2	Cyclopentanaphthodiazepine	42
1.3.2.1	Synthese von Cyclopentanaphthodiazepinen	42
1.3.2.2	Diskussion der Spektren von 79a und 79b	44
1.3.2.3	Versuche zur Dehydrierung von 79	46
1.3.3	Cyclopentapyrazine	48
1.3.3.1	Literaturübersicht	48
1.3.3.2	Synthese von Cyclopentapyrazinen	49
1.3.3.3	Diskussion der Spektren von 97-100 und 102	53
1.3.4	Versuche zur Synthese von Cyclopentatetraaza-dodecanen	55
1.4	5H-Cyclopenta[d]-1,3,2-dioxastannole	59
1.4.1	Allgemeines	59
1.4.2	Synthese der Cyclopentadioxastannole	61
1.4.3	Diskussion der Spektren von 117a-c	64



2.	Fulvene	69
2.1	Arylfulvene	69
2.1.1	Literaturübersicht	69
2.1.2	Synthese von 6-Aryl-Fulvenen	72
2.1.2.1	Kondensation von 95 mit Aldehyden	72
2.1.2.2	Synthese von 6-Aza-Arylfulvenen	77
2.1.2.3	Synthese von 6-Hydroxy-6-Arylfulvenen	80
2.1.2.4	Weitere Versuche zur Synthese von Arylfulvenen	83
2.1.3	Spektroskopische Daten der Arylfulvene	85
2.1.3.1	IR-Spektren	85
2.1.3.2	UV/Vis-Spektren	85
2.1.3.3	^1H -NMR-Spektren	91
2.1.3.4	^{13}C -NMR-Spektren	92
2.1.3.5	Cyclovoltammetrie	94
2.1.4	Reaktionen der Arylfulvene	97
2.1.4.1	Charge-Transfer-Komplexe	97
2.1.4.2	Protonierung	99
2.2	Chinonmethide	104
2.2.1	Literaturübersicht	104
2.2.2	Synthese des Chinonmethids 180	105
2.2.3	Diskussion der Spektren von 180	107
2.3	Dithiofulvene	111
2.3.1	Synthese von 6,6-Dithiofulvenen	111
2.3.2	Diskussion der Spektren von 189	113
2.4	Aminofulvene	116
2.4.1	Literaturübersicht	116
2.4.2	Umsetzung von Dihydrocyclopentachinoxalinen mit DMFA	117
2.4.3	Diskussion der Spektren von 198, 199 und 205	122
2.5	Vinyloge Aminofulvene	125
2.5.1	Literaturübersicht	125
2.5.2	Synthese der azavinylogen Aminofulvene 220 und 222	126

2.5.3	Umsetzung von 218 mit substituierten Cyclopentadienen	128
2.5.4	Diskussion der Spektren von 223 - 228	133
3.	Fulvalene	141
3.1	Sesquifulvalene	141
3.1.1	Literaturübersicht	141
3.1.2	Versuche zur Synthese von 239	143
3.1.3	Diskussion der Spektren von 240 und 241	146
3.2	Heterosesquifulvalene	146
3.2.1	Literaturübersicht	146
3.2.2	Synthese von 250 und 252	148
3.2.3	Diskussion der Spektren von 250 und 252	151
3.2.4	CT-Komplexe	157
4.	Cyclopentadienylide	158
4.1	Literaturübersicht	158
4.2	Synthese des Phosphoniumylids 266	161
4.3	Weitere Versuche zur Synthese von Cyclopentadienyliden	164
4.4	Umsetzungen von 266 und 267	165
4.5	Diskussion der Spektren von 265-267	166
4.6	Radikalsalze von 266	172
C	Experimenteller Teil	175
D	Zusammenfassung	206
E	Literaturverzeichnis	212

Verwendete Abkürzungen

A = Acceptor

Do = Donor

IR-Spektren:	s	stark
	m	mittelstark
	w	schwach
UV/Vis-Spektren:	s	Schulter
NMR-Spektren:	s	Singulett
	d	Dublett
	t	Triplet
	q	Quartett
	m	Multiplett
	mc	bei ... zentriertes Multiplett

Bei HMO-Berechnungen verwendete Parameter⁹:

$$\alpha(A) = \alpha - 1.5 \beta; \quad \alpha(Do) = \alpha + 1.5 \beta;$$

$$\alpha(C-N) = \alpha + 1.5 \beta; \quad \alpha(C=N) = \alpha + 0.5 \beta;$$

$$\alpha(C-O) = \alpha + 2.0 \beta; \quad \alpha(C=O) = \alpha + 1.0 \beta;$$

$$\beta(XY) = \beta(CC) = 1.0 \beta;$$

A Einleitung und Aufgabenstellung

Fulven¹ 1 zählt im Gegensatz zum strukturisomeren Benzol zu den nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffen².



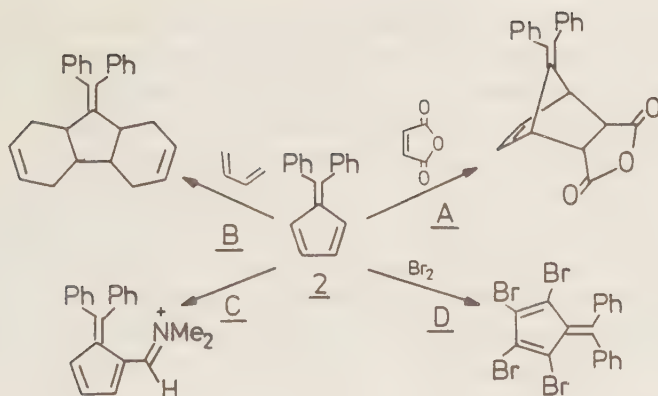
HMO-Berechnungen³ ergeben für 1 eine inhomogene Verteilung der π -Elektronendichte. Dies bedeutet, daß an den Kohlenstoffatomen Partialladungen auftreten, die zur Ausbildung eines π -Dipolmoments führen. Tatsächlich wurde für 1 ein Gesamtdipolmoment von 0.42 D in der Gasphase⁴ bzw. 1.2 D in Lösung⁵ gemessen. Durch Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Substituenten an der semicyclischen Doppelbindung auf den Betrag des Dipolmomentes⁵ konnte bewiesen werden, daß neben der kovalenten Struktur 1a auch die polare Struktur 1b einen Anteil am Grundzustand hat. Man kann Fulvene daher auch als acceptorsubstituierte Derivate des nach Hückel⁶ aromatischen Cyclopentadienylanions auffassen.

Obwohl der Begriff "Aromatizität" schon seit mehr als 100 Jahren verwendet wird, gibt es bis heute keine endgültige universelle Definition. Neben den Hückel'schen Regeln stellt die Dewar-Resonanzenergie (DRE)⁷ ein häufig erfolgreich benutztes Kriterium dar. Aromaten sind nach Dewar cyclische Systeme, die im Vergleich zu offenkettigen Polyenen mit der gleichen Anzahl Doppelbindungen eine positive Resonanzenergie

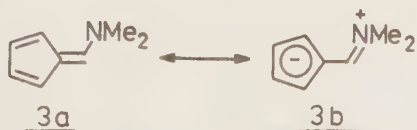
besitzen, also stabilisiert sind. Cyclen mit negativer DRE werden nach Breslow als Antiaromaten⁸ bezeichnet. Für Fulven beträgt nach HMO - Berechnungen⁹ die Dewar - Resonanzenergie $+0.478 \beta$, es nimmt somit eine Stellung zwischen den Polyenen (DRE = 0.00β) und Aromaten (Benzol: DRE = $+1.01 \beta$) ein. Dewar¹⁰ zählt daher die Fulvene zu den Nichtaromaten. Zum gleichen Ergebnis gelangt man auch unter Verwendung aufwendigerer Rechenverfahren, wie z.B. MINDO-SCF¹¹, die sämtliche Valenzelektronen und die Molekülgeometrie berücksichtigen. Die so für 1 berechnete Bildungswärme ΔH_f weist es als Polyolefin aus.

Aromaten und cyclische Polyolefine unterscheiden sich auch durch die Bindungsalternanz¹². Im Idealfall des Benzols sind sämtliche Bindungen gleich lang. Je stärker Einfach- und Doppelbindungen lokalisiert sind und sich in ihren Bindungslängen unterscheiden, desto schwächer ist die Aromatizität des Ringsystems. Untersuchungen der Bindungsverhältnisse im Fulven durch Mikrowellenspektroskopie¹³, Elektronenbeugung¹⁴ und Röntgenstrukturanalyse¹⁵ belegen die starke Bindungslokalisierung und den Olefincharakter. Ebenso ergibt die Analyse der UV-Spektren¹⁶, daß Fulven drei weitgehend lokalisierte Doppelbindungen aufweist, die miteinander nur geringfügig in Wechselwirkung stehen.

Neben diesen physikalischen Eigenschaften kann auch die chemische Reaktivität¹⁷ als ein Kriterium für die Aromatizität herangezogen werden. Alkyl- und Arylfulvene, wie z.B. 6,6-Diphenylfulven (2), reagieren wie typische Polyene als Diene¹⁸ (A) oder Dienophile¹⁹ (B) bei Diels-Alder-Additionen, aber auch wie Aromaten unter Substitution bei der Formylierung²⁰ (C) oder Halogenierung²¹ (D).

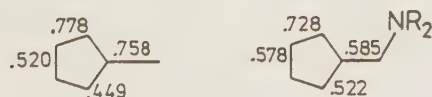


Völlig andere Eigenschaften weisen in 6-Stellung donorsubstituierte Fulvene wie z.B. 6-Dimethylaminofulven²² (**3**) auf.



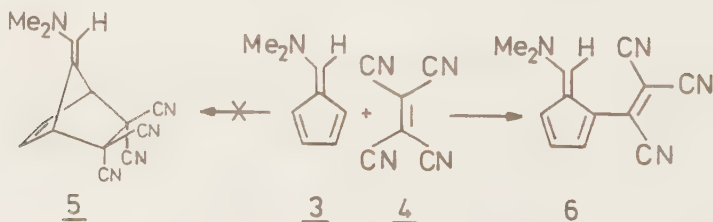
Durch den Donorrest wird die polare Grenzstruktur **3a** stabilisiert und damit ihr Anteil am Grundzustand auf 25% - im Vergleich zu 5-10% beim Dimethylfulven²³ - erhöht. Die Zunahme des aromatischen Charakters zeigt sich ebenso in der größeren Dewar-Resonanzenergie (DRE = +0.68 β) und in der Abnahme der Bindungsalternanz, die aus den berechneten π -Bindungsordnungen³ (Abbildung 1) abgeleitet werden kann.

Abbildung 1: π -Bindungsordnungen nach HMO

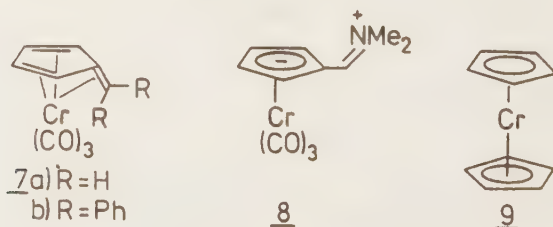


Die Analyse der NMR-Kopplungskonstanten von Ringprotonen donor-substituierter Fulvene²⁴ und Messungen ihrer Dipolmomente²⁵ bestätigen die im Vergleich zu 1 stärkere Bindungsdelokalisierung.

Auch im chemischen Verhalten unterscheiden sich donorsubstituierte Fulvene grundsätzlich von alkyl- oder arylsubstituierten. So reagiert 3 mit elektronenarmen Olefinen wie Tetracyanethylen (TCNE, 4) nicht im Sinne einer Diels-Alder-Addition zum Cycloaddukt 5, sondern unter "addierender Substitution"²⁶ zum substituierten Fulven 6.



Abhängig vom Substituenten in 6-Stellung zeigen Fulvene auch bei Umsetzungen mit Chromcarbonylkomplexen unterschiedliches Reaktionsverhalten. Unpolare Fulvene wie 1 selbst oder Diphenylfulven (2) bilden Komplexe vom Typ 7^{27,28}, in denen der Ligand als Trioletin in der η^6 -koordinierten Form vorliegt, wobei die exocyclische Doppelbindung stark abgewinkelt ist.



Im Gegensatz dazu ergeben donorsubstituierte Fulvene η^5 -koordinierte Komplexe 8, wie durch Röntgenstrukturanalyse und ^{13}C -NMR-Daten^{29,30} nachgewiesen wurde. Mit zunehmender Donorstärke nimmt dabei die Bindungsalternanz im Ring wie bei 3a deutlich ab. Die Bindungsverhältnisse im Cyclopentadienteil entsprechen denen im Chromkomplex³¹ 9.

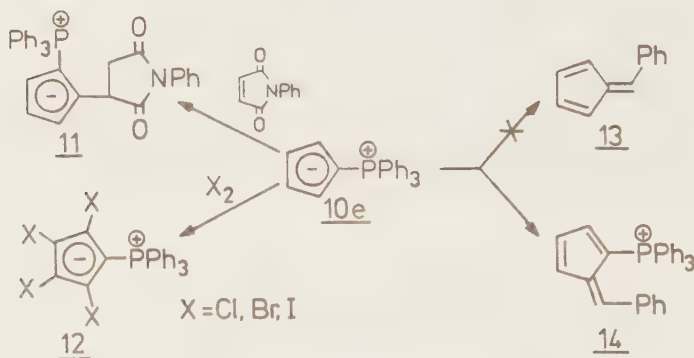
Die stärkste Donorwirkung auf den Cyclopentadienring der Fulvene wird durch Ersatz des semicyclischen Kohlenstoffatoms durch elektronenliefernde Atome oder Atomgruppen erreicht. Man gelangt so zu den Cyclopentadien-Yliden vom Typ 10.



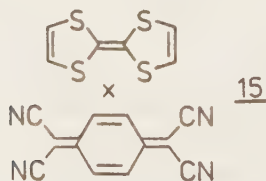
Analysen der UV-Spektren⁴⁰ und der vicinalen ^1H -NMR-Kopplungskonstanten⁴¹ sowie HMO-Berechnungen⁴² ergaben für die polare Grenzstruktur 10A einen Anteil von bis zu 88% am Grundzustand von 10.

Diese hohe Beteiligung von 10A am Grundzustand spiegelt sich auch in der chemischen Reaktivität von 10 wider. Mit elektronenarmen Dienophilen findet Michael-Addition⁴³ zu 11, aber keine Diels-Alder-Reaktion statt. Mit Elektrophilen führt Substitution am Fünfring zu 12 und die Umsetzung mit Benzaldehyd ergibt nicht im Sinne einer Wittig-Reaktion 6-Phenylfulven (13), sondern unter Wasserabspaltung das Fulven 14⁴⁵.

Eine Röntgenstrukturanalyse⁴⁶ des Triphenylphosphoniumcyclopentadienylids 10e bestätigt mit CC-Bindungslängen zwischen 1.376 Å und 1.430 Å im Fünfring eine nur geringe Bindungsalternanz und damit einen hohen Grad an aromatischem Charakter.



Die Reaktivität der Ylide 10 zeigt, daß es sich bei ihnen um sehr elektronenreiche Systeme handelt. Sie können durch Oxidation in Radikalkationen übergeführt werden⁴⁷ und bilden zusammen mit Tetracyanquinodimethan (TCNQ)⁴⁸ stabile CT-Komplexe⁴⁹. Besonderes Interesse erwecken derartige Radikalsalze seit der Entdeckung metallischer Leitfähigkeit beim Radikalionenkomplex⁵¹ 15 aus Tetrathiafulvalen (TTF)⁵⁰ und TCNQ.

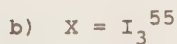
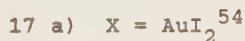
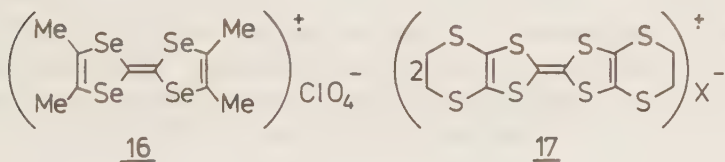


Leitfähigkeit :

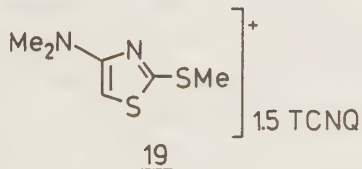
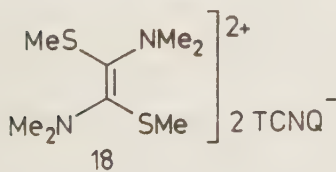
$$\begin{aligned}\sigma_{290\text{K}} &= 6.50 \cdot 10^2 \text{ S/cm} \\ \sigma_{58\text{K}} &= 1.47 \cdot 10^4 \text{ S/cm}\end{aligned}$$

Die große Bedeutung, die man den "organischen Metallen" zumißt, erkennt man an der stetig wachsenden Anzahl von Übersichtsartikeln⁵², die diesem Gebiet gewidmet werden. Durch Ersatz des

Schwefels in TTF durch die höheren Chalkogene Selen und Tellur, sowie den Einsatz unterschiedlicher Acceptoren an Stelle von TCNQ, gelang es, die Leitfähigkeit der Komplexe zu steigern. Das Bechgaard'sche Salz⁵³ 16 zeigt unterhalb 1.4 K als erste organische Verbindung Supraleitfähigkeit. Auch die Einführung von Alkylthiosubstituenten in den Donorteil führt zu Komplexen, deren Sprungtemperatur vom metallischen zum supraleitenden Zustand bei 3.2 K (17a), 8 K (17b) oder 10.4 K (17c) liegt.

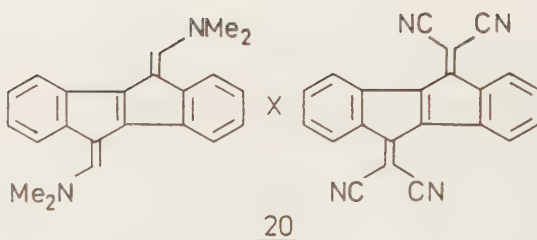


Neben Donoren, die sich von TTF ableiten, wurden auch elektronenreiche Olefine⁵⁷, Heterocyclen⁵⁸ und kondensierte Aromaten⁵⁹ erfolgreich zur Komplexbildung eingesetzt, wie die folgenden Beispiele 18 - 20 zeigen :



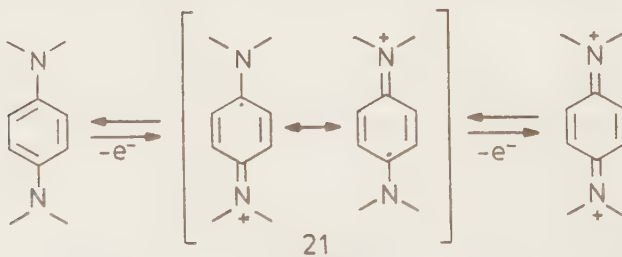
$\sigma = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$

$\sigma = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$

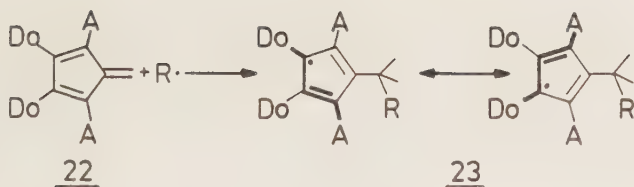


$$\sigma = 7.2 \cdot 10^{-1} \text{ s/cm}$$

Bei allen verwendeten Donoren handelt es sich um mehrstufige Redoxsysteme mit einer stabilen Radikalzwischenstufe. Das älteste stabile Radikalsalz ist das von Wurster⁶⁰ 1879 synthetisierte Kation 21, dessen Struktur Weitz⁶¹ 1925 bewies.

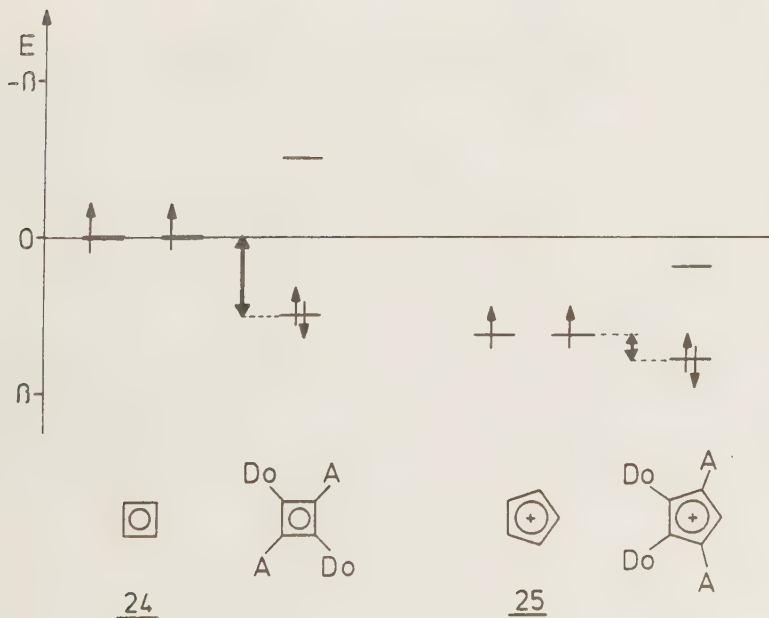


Ursache für die thermodynamische Stabilität des Radikals 21 ist die durch Donor- und Acceptorsubstitution bewirkte Ladungstrennung und die Verteilung der Spindichte über das gesamte Molekül. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit mit Merocyaninsalzen bezeichnet Katritzky diesen Effekt als Merostabilisierung⁶². Andere Autoren verwenden hierfür die Begriffe push-pull-Stabilisierung⁶³ oder captodativer Effekt⁶⁴. Auch Fulvene können stabile Radikale bilden und werden daher als Radikalfänger bei der Destillation von Olefinen eingesetzt⁶⁵. Besonders geeignet hierfür sollten donor-acceptor-substituierte Fulvene 22 sein, da sie durch vinyloge Merostabilisierung⁶⁶ die Radikaladdukte 23 stabilisieren können.

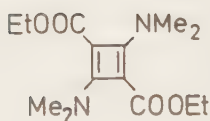


Die Donor-Acceptor-Substitution bewirkt ebenso eine Stabilisierung von Antiaromaten⁶⁷. Wie man am HMO-Schema (Abbildung 2) des Cyclobutadiens 24 und des Cyclopentadienylkations 25 erkennt, besitzen 4π -Antiaromaten entartete Grenzorbitale und weisen daher einen Triplett-Grundzustand auf⁶⁸.

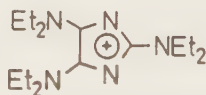
Abbildung 2: Grenzorbitale von 4π -Antiaromaten (nach HMO)



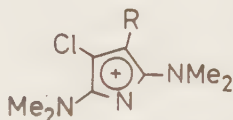
Durch Donor-Acceptor-Substitution wird die Entartung aufgehoben und das Molekül durch Absenkung des HOMOs thermodynamisch stabilisiert. Als Donoren dienen hierbei Amino- oder Alkoxygruppen, als Acceptoren Aryl-, Cyan- und Esterreste oder Stickstoffatome im Ring. Typische Beispiele für so stabilisierte 4π-Antiaromaten sind die Moleküle 26 - 30:



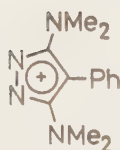
26⁶⁹



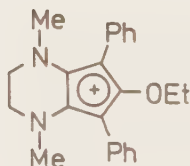
27⁷⁰



28⁷¹

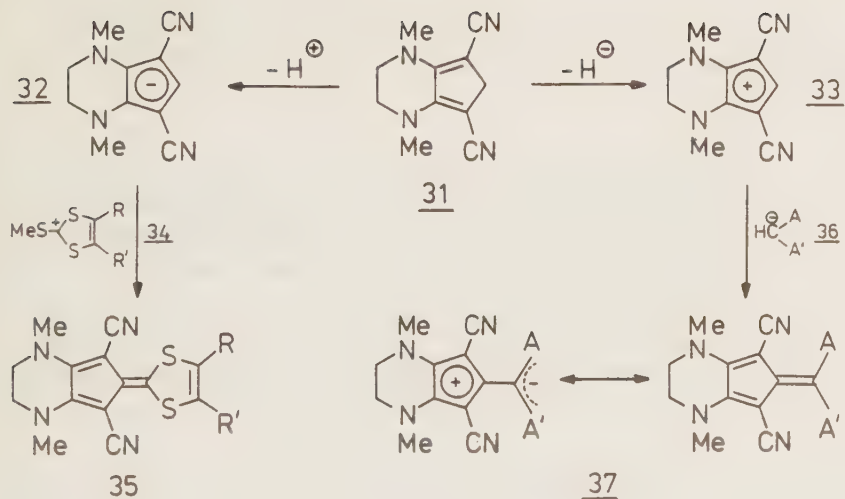


29⁷²



30⁷³

Von besonderem präparativen Interesse ist bei den donor-acceptor-substituierten Cyclopentadienen das Dicyanocyclopentapyrazin⁷⁴ 31, da es sowohl durch Umsetzung mit Basen in das Cyclopentadienylanion 32, als auch durch Hydridabstraktion in das stabile Cyclopentadienylkation 33 übergeführt werden kann.



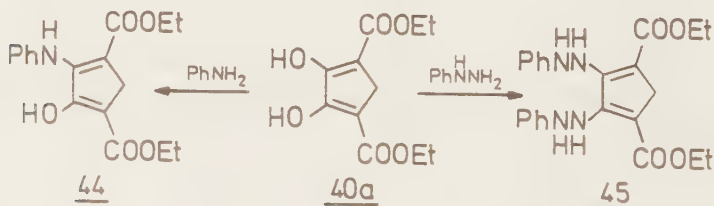
Durch Umsetzung des Anions **32** mit Elektrophilen, wie z.B. 1,3-Ditholiums Salzen **34**, gelangt man zu elektronenreichen asymmetrischen Fulvalenen **35**⁷⁵, die als Donoren für organische Leiter dienen können. Andererseits kann man durch Umsetzung des Cyclopentadienylumkations **33** mit Nucleophilen, z.B. den Anionen **36** CH-acider Verbindungen, zu stark polarisierten Fulvalenen **37** gelangen. Derartige Moleküle mit konjugierten π -Elektronensystemen und unsymmetrischer Ladungsverteilung sind wegen ihrer großen molekularen Hyperpolarisierbarkeit⁷⁶ als Materialien mit makroskopischen nichtlinearen Eigenschaften gesucht⁷⁷. Diese Verbindungen können z.B. als Frequenzverdoppler in Lasern Verwendung finden⁷⁸.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es,

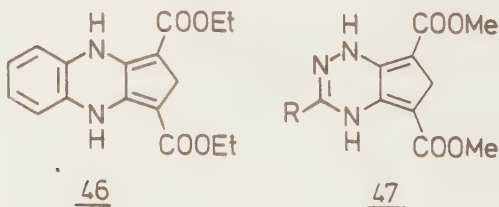
- neue donor-acceptor-substituierte Cyclopentadiene herzustellen,
- ausgehend von Cyclopentadienylanionen und -kationen elektronenreiche und stark polarisierbare Systeme zu synthetisieren und
- den Einfluß der Donor-Acceptor-Substitution auf das Redoxverhalten und die Farbe der Cyclopentadienderivate zu untersuchen.

Diese Verbindungen bilden den Ausgangspunkt für viele Synthesen von Naturstoffen, so z.B. Prostaglandinen⁸² oder Cyclopentandionen⁸³ des Typs 43, die als Geruchs- und Geschmacksstoffe Bedeutung besitzen.

40 ist als vinyloge Säure stark sauer und bildet bereits mit Natriumacetat ein stabiles Dianion. Mit Anilin erfolgt Kondensation zum vinylogenen Amid 44, wobei der Austausch der zweiten Hydroxylgruppe auch unter Säurekatalyse nicht eintritt. Sehr leicht findet jedoch die Reaktion mit dem stärker nucleophilen Phenylhydrazin zum Osazon 45 statt.



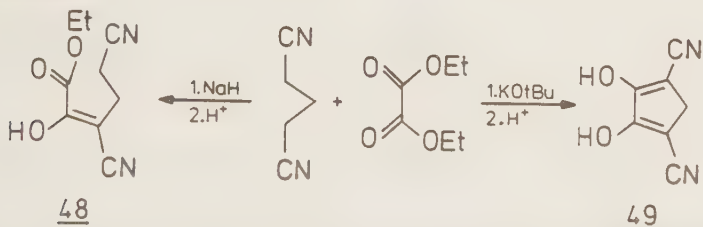
Unter ähnlich milden Reaktionsbedingungen erfolgt die entropiebegünstigte Umsetzung mit o-Phenylendiamin zum Cyclopentachinoxalin⁷⁹ 46 oder mit Amidrazonen zu Cyclopentatriazinen⁸⁴ 47.



1.2 1,4-Diacceptor-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadiene

1.2.1 1,4-Bis(benzoxycarbonyl)-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (50)

Bei der Synthese estersubstituierter Cyclopentadiene 40 nach der Methode von Dieckmann besteht die Gefahr einer Umesterung mit dem eingesetzten Alkoholat. Um diese Nebenreaktion zu vermeiden, wurde als Base auch Natriumhydrid in Benzol verwendet⁸⁵. Dieses Verfahren führt aber nicht in allen Fällen zum gewünschten Produkt. Bei der Umsetzung von Glutaronitril mit Oxalester und Natriumhydrid gelingt die Kondensation nur einmal und man erhält vor allem das offenkettige Produkt⁸⁶ 48, während mit Kalium-tert-butylalkoholat das erwarteten Cyclopentadien⁷⁴ 49 entsteht.



Kalium-tert-butylalkoholat in wasserfreiem Tetrahydrofuran erwies sich für alle Umsetzungen von 1,3-diacceptorsubstituierten Propanen mit Oxalestern als Methode der Wahl. Ein Beispiel hierfür ist die Kondensation des Glutarsäuredibenzylesters zum Cyclopentadien 50 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 1).

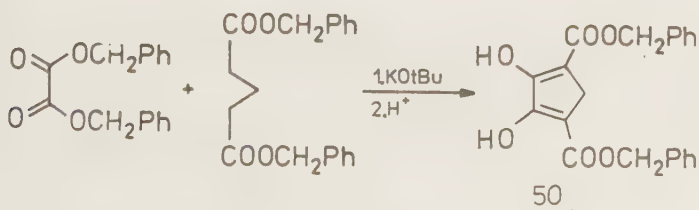
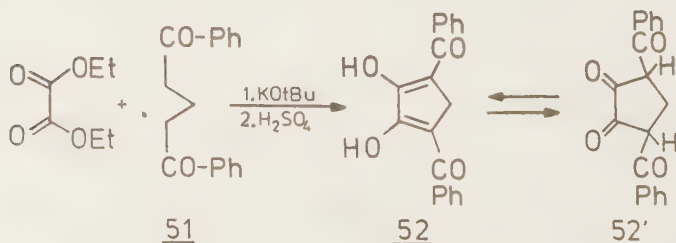


Tabelle 1: Spektroskopische Daten von 50

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
3.25 s 2H H-5	3300 m	257 (3.81)
5.26 s 4H $\text{OCH}_2\text{-Ph}$	1723 m	268 (3.82)
7.38 s 10H Ar-H	1671 s	281 (3.82)
9.55 bs 2H OH	1660 s	318 (4.17)
	1623 m	(CH_2Cl_2)
	1581 s	
	1229 s	300 (3.40)
	1169 s	312s (3.37)
	764 m	343s (3.47)
	733 m	355 (3.52)
	697 m	370s (3.36)
		(1 M NaOMe)

1.2.2 1,4-Dibenzoyl-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (52)

Setzt man für die Kondensation an Stelle der stark CH-aciden Glutarestere 1,5-Diphenyl-pentan-1,5-dion⁸⁷ 51 ein, so gelangt man zum Cyclopentadien 52, das in mehreren tautomeren Formen vorliegen kann (spektroskopische Daten siehe Tabelle 2).



Aufgrund der als Nebenreaktion auftretenden Oligomerisierung der Edukte wird 52 nur in 15% Ausbeute erhalten. Das Tautomere 52' sollte als doppeltes 1,3-Diketon eine günstige Ausgangsverbindung zur Synthese von anellierten Pyrazolen, Pyrimidinen und anderen Heterocyclen sein.

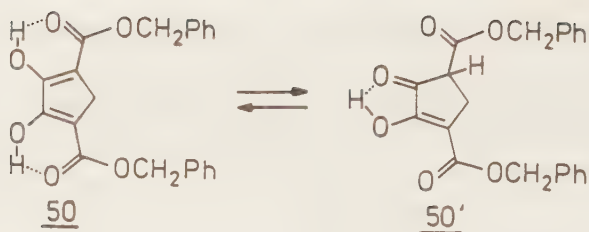
Tabelle 2: Spektroskopische Daten von 52

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/$ [D_6]-DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
3.65 s 2H H-5	1619 s	379 (4.00)
7.19 -	1593 s	515s (2.94)
7.98 m 10H Ar-H	1575 s	565s (2.82)
11.00 bs 2H OH	1541 s	(DMF)
		241 (3.68)
		365 (3.47)
		398s (3.51)
		412 (3.53)
		(1 M NaOMe)

1.2.3 Diskussion der Spektren von 50 und 52

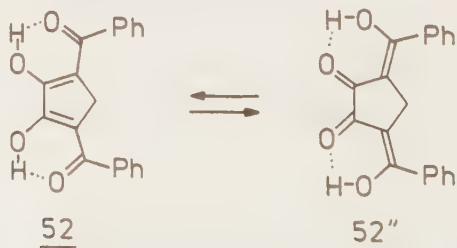
IR-Spektren

Das IR-Spektrum von 50 weist eine intensive breite Bande bei 3300cm^{-1} auf. Diese läßt auf starke intramolekulare Wasserstoffbrücken⁸⁸ schließen, die sich bei der Dienolform 50 optimal ausbilden können.



Im Gegensatz zum entsprechenden Dimethylester⁸⁴ 40b besitzt 50 eine schwache Bande bei 1723 cm^{-1} , die für Fünfringketone typisch ist. Dies beweist, daß - zumindest im festen Zustand - auch das Keto-Tautomere 50' in geringen Mengen vorliegt. Die Banden der C=O-Schwingung des Esters erscheinen bei 1671 und 1660 cm^{-1} im Bereich der α,β -ungesättigten Vinylester. Die schwache Bande bei 1623 cm^{-1} und die starke bei 1581 cm^{-1} können C=C-Valenzschwingungen des Fünfrings zugeordnet werden. Durch Eingliederung in einen Ring sind beide Werte gegenüber offenkettigen Dienen um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Das Spektrum von 52 zeigt keine Bande der OH-Valenzschwingung im Bereich von $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$, wie es für Enole typisch ist⁸⁸.

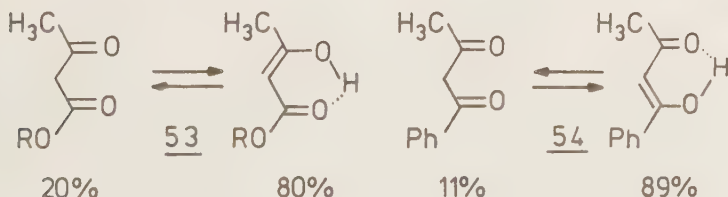


Neben der Enolförm 52 muß auch das Tautomere 52'' berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu Estern neigen Ketone viel stärker zur Ausbildung der Enolstruktur, wie die Beispiele in Tabelle 3 zeigen.

Tabelle 3: Enolanteil von Carbonylverbindungen⁹⁰ (in Lösung)

Verbindung	Enolanteil [in %]
$\text{H}_3\text{C-CO-OEt}$	$< 10^{-7}$
$\text{H}_3\text{C-CO-CH}_3$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
$\text{H}_3\text{C-CO-Ph}$	$3.5 \cdot 10^{-2}$

Besonders auffällig ist hierbei, daß der Ersatz einer Methylgruppe durch den Phenylrest einen mehr als 100-fachen Anstieg des Enolgehaltes zur Folge hat, da das Enolsystem im zweiten Fall unter Energiegewinn in Konjugation mit dem Benzolring treten kann. Gleiches gilt für Acetessigester (53) und Benzoyl-aceton (54).



Ausgehend von diesen Modellverbindungen muß man annehmen, daß im festen Zustand vor allem die Tautomeren 50 und 52" vorliegen. Die starke Bande bei 1619 cm^{-1} stammt von der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung. Die Verschiebung um 16 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen im Vergleich zu Benzoylacetone⁹¹ (54) ist auf den Einbau des Enolsystems in einen Fünfring zurückzuführen. Die Banden der $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingungen erscheinen bei 1593 und 1575 cm^{-1} .

UV\Vis-Spektren

Das längstwellige Absorptionsmaximum von 50 liegt, ebenso wie das des entsprechenden Dimethylesters 40b, bei 318 nm ($\lg \epsilon = 4.17$) und ist damit aufgrund des längeren konjugierten Systems gegenüber dem des Dicyclopentadiens 49 um 8 nm bathochrom verschoben. In 1M Natriummethanolat-Lösung findet man die längstwellige Absorption bei 370 nm ($\lg \epsilon = 3.36$). Dies beruht auf dem im Vergleich zum Enol stärkeren Donorcharakter des Enolations und der damit verbundenen Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes im Cyclopentadien 50.

Aufgrund der Konjugation der Enolgruppe mit dem Phenylring absorbiert 52 in Dimethylformamid bei 379 nm ($\lg \epsilon = 4.00$). Durch Deprotonierung erfolgt wie bei 50 eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 33 nm.

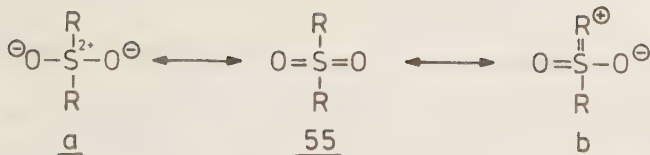
¹H-NMR

Das ¹H-NMR-Spektrum beweist für 50 eindeutig die angegebene Di-enolstruktur. Das Signal der Hydroxylprotonen der intramolekularen Wasserstoffbrücke liegt bei 9.55 ppm. Signale, die vom Ketoisomeren 50' herrühren, sind nicht vorhanden.

52 liegt wie 50 als zweifaches Enol vor, wobei allerdings nicht zwischen den Tautomeren 52 und 52" unterschieden werden kann.

1.2.4 1,4-Diarylsulfonyl-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadiene

Neben Ester- und Cyanresten ist auch die Sulfongruppe ein günstiger Acceptor. Ihre stark elektronenziehende Wirkung beruht zum einen auf dem -I-Effekt des positivierten Schwefelatoms⁹² (55a), zum anderen aber auch auf dem -M-Effekt der Sauerstoffatome⁹³ (55b).



Diese mesomere Wechselwirkung kommt dadurch zustande, daß durch die positive Partialladung des Schwefels eine Kontraktion der 3d-Orbitale stattfindet, die unter Oktetterweiterung die Ausbildung von S=O-Doppelbindungen ermöglicht⁹⁴.

Sulfone sind als CH-acide Verbindungen vielseitig eingesetzt worden⁹⁵. Von besonderem präparativen Interesse ist dabei, daß sie zum Sulfid⁹⁶ oder unter Sulfin säureabspaltung zum Kohlenwasserstoff⁹⁷ reduziert werden können. Dies entspricht einer Umpolung des Acceptors zum Donor.

Kondensiert man an Stelle von Glutarsäureestern 1,3-Diarylsulfonylpropane⁹⁸ 56 mit Oxalester, so gelangt man zu den Cyclopentadienen 57 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 4).

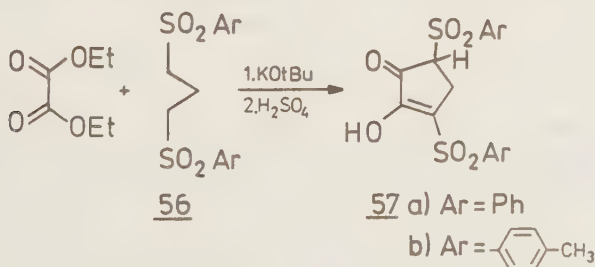
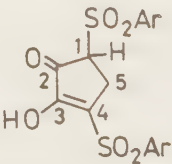


Tabelle 4: Spektroskopische Daten von 57a und 57b

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃ / δ [ppm] [D ₆]-DMSO)	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
57a	3.08 d J=4.5 Hz 2H H-5 4.30 t J=4.5 Hz 1H H-1 7.65 mc 10H ArH	3260 m 1735 s 1633 m 1310 s 1151 s	269s (4.13) 273 (4.15) 280s (4.12) (CH ₂ Cl ₂)

Fortsetzung von Tabelle 4:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	(CDCl_3 / $[\text{D}_6]$ -DMSO)	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
57b	2.40 s	3H CH_3	3370 s	274 (4.17)
	2.44 s	3H CH_3	1730 s	280 (4.17)
	2.94 d	J=5.0 Hz 2H H-5	1631 m	(CH_2Cl_2)
	3.99 t	J=5.0 Hz 1H H-1	1596 m	
	7.10 -		1305 s	
	7.75 m	8H ArH	1151 s	
	8.23 bs	1H OH	(KBr)	
			3455 w	
			3270 s	
			1737 s	
			(Nujol)	
	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] ($[\text{D}_6]$ -DMSO)			
57a	23.93 t	C-5		
	63.76 d	C-1		
	127.27 d	C-Ar ^{a)}		
	128.33 d	C-Ar ^{a)}		
	129.36 d	C-Ar ^{a)}		
	132.67 s	C-4		
	134.15 d	C-Ar ^{a)}	139.51 s	ipso-C-Ar ^{a)}
	134.54 d	C-Ar ^{a)}	153.87 s	C-3
	136.63 s	ipso-C-Ar ^{a)}	191.91 s	C-2
	a) genauere Zuordnung nicht möglich			

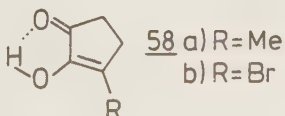
Fortsetzung von Tabelle 4:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$	δ [ppm]	(CDCl_3)		
57b	21.72	q	Ar- CH_3 ^{a)}	132.24	s C-4
	21.78	q	Ar- CH_3 ^{a)}	133.42	s C-Ar ^{a)}
	23.35	t	C-5	134.63	s C-Ar ^{a)}
	64.55	d	C-1	145.96	s C-Ar ^{a)}
	127.97	d	C-Ar ^{a)}	153.75	s C-3
	129.09	d	C-Ar ^{a)}	189.61	s C-2
	130.45	d	C-Ar ^{a)}		
a) genauere Zuordnung nicht möglich					

1.2.5 Diskussion der Spektren von 57a und 57b

IR-Spektren

Das IR-Spektrum von 57a weist eine starke Bande bei 3260 cm^{-1} (57b: 3270 cm^{-1}) auf. Ein Vergleich mit 3-Methylcyclopentan-1,2-dion⁹⁹ (58a), das vollständig in der angegebenen Enolform vorliegt, zeigt, daß diese Absorption von OH-Streckschwingungen der intermolekular assoziierten Moleküle im Kristall stammt^{99d}. Wird das Spektrum von 57b in Nujol aufgenommen, so erhält man eine zusätzliche Bande geringer Intensität bei 3455 cm^{-1} , die einer schwachen Fünfring-Wasserstoffbrücke zugeordnet werden kann.



Die intensive scharfe Bande der C=O-Valenzschwingung des α,β -ungesättigten Carbonylsystems erscheint bei 1735 cm^{-1} (57b: 1730 cm^{-1}), die schwächere Bande der C=C-Doppelbindung bei 1633 cm^{-1} (57b: 1631 cm^{-1}). Vergleicht man diese Werte mit denen des 3-Bromcyclopentan-1,2-dions¹⁰⁰ (58b) (1720 und 1670 cm^{-1}) und des 3-Methylcyclopentan-1,2-dions (58a) (1710 und 1667 cm^{-1}), so erkennt man, daß mit zunehmender Acceptorstärke des Substituenten in 3-Stellung die Bande der C=O-Valenzschwingung zu höheren Frequenzen verschoben wird.

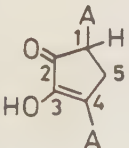
Die intensiven Banden der Sulfonylgruppe von 57a liegen bei 1310 und 1151 cm^{-1} (57b: 1321 und 1151 cm^{-1}) und damit in dem für Sulfone typischen Bereich.

UV/Vis-Spektren

57a besitzt das längstwelligste Absorptionsmaximum bei 280 nm (4.12) [57b: 280 nm (4.17)]. Im Vergleich zum Enol 58a [$\lambda_{\text{max}} = 259\text{ nm}$ (4.14)]⁹⁹ ist es um 21 nm bathochrom verschoben, wie es HMO-Berechnungen für die Einführung eines starken Acceptors am Kohlenstoffatom 3 vorhersagen.

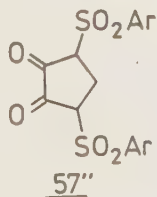
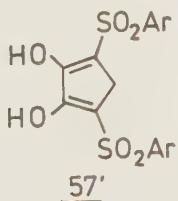
¹³C-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren von 57a und 57b bestätigen eindeutig das Vorliegen der Mono-Enol-Struktur, wie ein Vergleich mit dem Mono-Enol-Tautomeren des 2,3-Dihydroxy-1,4-bis(methoxycarbonyl)-5H-cyclopentadiens (40b) zeigt.

^{13}C -Verschiebungen δ [ppm] :				
	Verb.-Nr. A =	40b COOMe	57a SO ₂ Ph	57b SO ₂ Tol
	C-1	49.07	63.76	64.55
	C-2	194.91	191.91	189.61
	C-3	158.96	153.87	153.75
	C-4	125.18	132.67	132.24
	C-5	24.84	23.93	23.35

Besonders auffällig ist hierbei der unterschiedliche Einfluß des -I- und -M-Effektes der Arylsulfonylgruppen auf die Verschiebungen der Signale der Ring-Kohlenstoffatome. Die Sulfonylgruppe besitzt aufgrund des positivierten Schwefelatoms einen stärkeren -I-Effekt als die Carbonylgruppe⁹². Dies zeigt sich im ^{13}C -Spektrum daran, daß die Signale der sulfonylsubstituierten Kohlenstoffatome 1 und 4 im Vergleich zu denen der estersubstituierten um 14 bzw. 7 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Umgekehrt ist der -M-Effekt der Sulfonylgruppe¹⁰¹ wegen der ungünstigeren Überlappung zwischen p- und d-Orbitalen schwächer als der der Estergruppe, so daß die Signale des konjugierten Atoms 2 gegenüber 40b um 3 bzw. 5 ppm hochfeldverschoben sind.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von 57a und 57b zeigen keinerlei Signale der doppelten Enol- (57') oder Ketostruktur (57'').



¹H-NMR-Spektren

Die Mono-Enol-Struktur von 57a und 57b wird auch durch die ¹H-NMR-Spektren bestätigt. Für beide Verbindungen erhält man ein Dublett, das von den beiden Protonen an C-5 herrührt und ein Triplett für das Proton an C-1. Die Kopplungskonstanten (57a: 4.5 Hz, 57b: 5.0 Hz) sind typisch für Kopplungen in Fünfringen, wie ein Vergleich mit 58b beweist ($J_{\text{cis}} = 6.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{trans}} = 2.2 \text{ Hz}$). Bei 57b liegt das Singulett der OH-Gruppe bei 8.23 ppm und damit gegenüber dem OH-Signal von 58a um 1.5 ppm zu tieferem Feld verschoben, was auf eine höhere Acidität aufgrund der Acceptorsubstitution in 4-Stellung hinweist. Ebenso sind die Signale der Protonen an C-5 gegenüber denen von 58a um ca. 0.6 ppm tieffeldverschoben. Bei 57b treten zusätzlich zwei Signale bei 2.40 und 2.44 ppm auf, die von den nicht-äquivalenten Methylgruppen der Toluolsulfonylreste stammen.

1.3 1,4-Diacceptor-2,3-diamino-cyclopentadiene

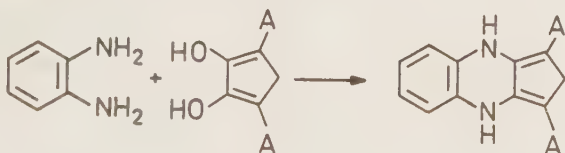
Einen noch stärkeren Donoreffekt als Hydroxylgruppen weisen Aminoreste auf. Außer dem Osazon 45 sind nur Cyclopentadiene bekannt, deren Aminogruppen in Ringe eingegliedert sind (z.B. 46 und 47). Die zweifache Kondensation von Dihydroxycyclopentadienen wird bei der Verwendung von Diaminen, wie unter 1.1 erwähnt, durch den Entropieeffekt begünstigt. Außerdem erzwingt der Einbau der Donorgruppen in ein Ringsystem eine koplanare Anordnung der beiden Aminogruppen und ermöglicht damit eine optimale Konjugation der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit dem π -Elektronensystem des Cyclopentadienrings.

1.3.1 Cyclopentachinoxaline

1.3.1.1 Synthese von Cyclopentachinoxalinen

Als besonders reaktiv bei der Umsetzung mit 1,2-Diketonen ist o-Phenylendiamin bekannt. Die Kondensation zu den gut kristallisierenden, meist farbigen Chinoxalinderivaten findet daher auch als qualitative Nachweisreaktion Verwendung¹⁰².

Die Kondensation von Dihydroxydiacetylcyclopentadienen erfolgt beim mehrstündigen Erhitzen in Alkohol. Man erhält so in sehr guten Ausbeuten die gelben Chinoxaline 59a und 59b sowie die farblosen Verbindungen 60a und 60b (spektroskopische Daten siehe Tabelle 5).



A = COOBzl	<u>50</u>	<u>59a</u>
COOMe	<u>40b</u>	<u>59b</u>
SO ₂ Ph	<u>57a</u>	<u>60a</u>
SO ₂ Tol	<u>57b</u>	<u>60b</u>

Ebenso führt die Umsetzung mit 2,3-Diaminonaphthalin zu den entsprechenden braunen, schwerlöslichen Benzocyclopentachinoxalinen 61a und 61b (spektroskopische Daten siehe Tabelle 6).

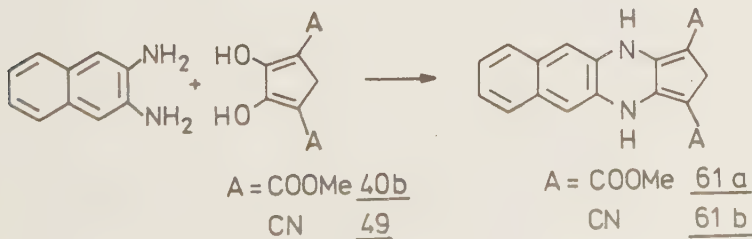
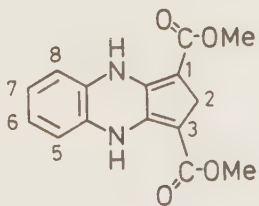


Tabelle 5: Spektroskopische Daten von 59a, 59b, 60a und 60b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
59a	3.49 s 2H H-2 5.18 s 4H CH_2 -Ph 6.95 mc 4H Ar-H 7.31 s 10H Ph 9.39 s 2H NH	3410 m 1675 m 1617 s 1589 s 1293 s 1200 m 742 m	265 (4.61) 284 (4.06) 325 (4.14) 339 (4.19) 353 (4.21) 372 (4.15) 394 (4.22) 418 (4.07) (DMF)
59b	3.38 s 2H H-2 3.63 s 6H OMe 6.68 mc 2H Ar-H 7.06 mc 2H Ar-H 9.09 bs 2H NH	3415 m 3342 m 1662 m 1621 s 1589 s 1294 s 1198 s	264 (4.61) 337 (4.16) 352 (4.19) 371 (4.15) 392 (4.24) 416 (4.05) (DMF)
60a	3.08 dd 2H H-2 $J_1 = J_2 = 7 \text{ Hz}$ 5.58 dd 2H H-1,3 $J_1 = J_2 = 7 \text{ Hz}$ 7.60 - 7.92 m 14H Ar-H	1628 m 1447 m 1309 s 1147 s 1083 m	263s (3.95) 270s (3.88) 328 (4.06) 386 (3.25) 410 (3.10) (DMSO)

Fortsetzung Tabelle 5:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
60b	2.43 s 6H Ar-CH ₃ 3.00 dd 2H H-2 $J_1 = J_2 = 7 \text{ Hz}$ 5.42 dd 2H H-1,3 $J_1 = J_2 = 7 \text{ Hz}$ 7.38 d 4H H-3' $J = 8 \text{ Hz}$ 7.70 d 4H H-2' $J = 8 \text{ Hz}$ 7.90 s 4H H-5..8	1636 w 1597 m 1497 m 1319 s 1149 s 1084 m	229 (4.59) 247 (4.61) 274 (3.44) 317s (3.91) 329 (4.05) (CHCl ₃)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]		
59b	33.17 t C-2 50.34 q O-CH ₃ 95.99 s C-1,3 115.52 d C-5,8 122.03 d C-6,7 126.55 s C-4a,8a 144.78 s C-3a,9a 164.83 s C=O		

Fortsetzung Tabelle 5:

Verb.	^{13}C -NMR ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	
60b	20.58 q C-5'	
	24.44 t C-2	
	64.71 d C-1,3	
	128.66 d C-2'a)	
	128.95 d C-5...8a)	
	129.29 d C-3'a)	
	130.72 d C-5...8a)	
	134.04 s C-1', C-4'a)	
	141.10 s C-1', C-4'a)	
	144.75 s C-4a,8a	
	151.59 s C-3a,9a	a) Zuordnung nicht gesichert

Tabelle 6: Spektroskopische Daten von 61a und 61b

Verb.	^1H -NMR ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (DMSO) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
61a	3.33 s 2H H-2 3.65 s 6H OMe 7.13 m 2H H-6,9 7.45 m 2H H-7,8 7.53 s 2H H-5,10	3371 m 1684 m 1668 m 1632 s 1612 s 1295 s 1216 s	280 (4.84) 299s (4.53) 320s (4.07) 337 (3.97) 377 (4.28) 395 (4.44) 417 (4.31)
IR (KBr) ν [cm^{-1}]		UV/Vis (DMSO) λ_{max} [nm] (lg ϵ)	
61b	3285 m; 3212 s; 2198 s; 1684 s;	278 (4.92); 319 (4.09); 336 (4.04) 370 (4.29); 388 (4.48); 409 (4.36)	

Die Kondensation ist nicht nur auf primäre Amine beschränkt, sondern kann auch mit N- und N,N'-substituierten Phenylendiaminen erfolgreich durchgeführt werden. So erhält man bei der Umsetzung von 49, 40b und 62¹⁰³ die Chinoxaline 63 und 64 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 7).

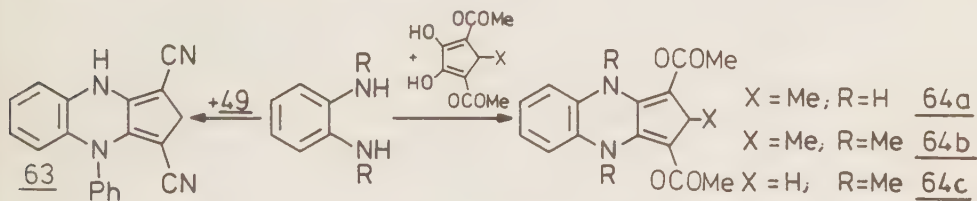
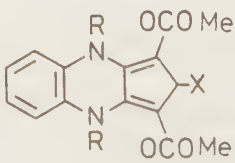


Tabelle 7: Spektroskopische Daten von 63 und 64a-c

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
63	3.51 s 2H H-2 6.00 m 1H Ar-H 6.75 mc 3H Ar-H 7.50 m 5H Ph ([D ₆]-DMSO)	3273 m 2192 s 1654 s 1614 s 1585 s	284s (3.91) 316 (4.03) 324 (4.02) 344 (4.06) 365 (4.16) 385 (4.20) 408 (3.98) (DMSO)
64a	1.33 d 3H C-CH ₃ J = 7 Hz 3.66 q 1H H-2 J = 7 Hz 3.70 s 6H OMe 6.98 mc 4H Ar-H 9.26 bs 2H NH ([D ₆]-DMSO)	3410 m 3343 m 1666 m 1623 s 1587 s 1299 s 1281 s 1208 s	264 (4.60) 285 (4.01) 315s (4.00) 340s (4.10) 351 (4.19) 368 (4.18) 391 (4.23) 415 (4.06) (DMF)

Fortsetzung Tabelle 7:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
64b	1.30 d 3H C- CH_3 $J = 7$ Hz 3.25 s 6H NMe 3.65 s 6H OMe 3.73 q 1H H-2 $J = 7$ Hz 6.85 s 4H Ar-H (CD_3CN)	1683 s 1617 m 1602 s 1574 s 1236 s 1199 s 1188 s	210 (4.16) 264 (4.52) 358s (4.17) 385 (4.19) (MeOH)
64c	3.43 s 6H NMe 3.70 s 2H H-2 3.70 s 6H OMe 6.83 mc 4H Ar-H (CDCl_3)	1676 s 1619 m 1601 s 1579 s 1241 s	267 (4.53) 339s (4.15) 351 (4.16) 390 (4.21) (CH_2Cl_2)

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	
64a	18.42 q C- CH_3 39.80 d C-2 50.31 q OMe 102.44 s C-1,3 115.64 d C-5,8 122.10 d C-6,7 126.52 s C-4a,8a 143.93 s C-3a,9a 164.83 s C=O	

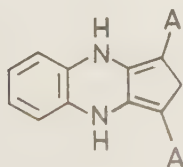
Fortsetzung von Tabelle 7:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$	δ [ppm]
64b	18.52 q	C- CH_3
	39.47 q	NMe
	43.28 d	C-2
	50.02 q	OMe
	105.62 s	C-1,3
	113.58 d	C-5,8
	122.05 d	C-6,7
	131.79 s	C-4a,8a
	145.67 s	C-3a,9a
	163.63 s	C=O
	([D ₆]-DMSO)	
64c	38.59 t	C-2
	40.44 q	NMe
	50.95 q	OMe
	99.56 s	C-1,3
	113.77 d	C-5,8
	122.43 d	C-6,7
	132.88 s	C-4a,8a
	148.48 s	C-3a,9a
	164.71 s	C=O
	(CDCl ₃)	

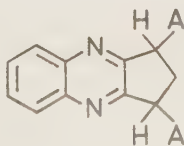
1.3.1.2 Diskussion der Spektren von 59 - 61 , 63 und 64

IR-Spektren

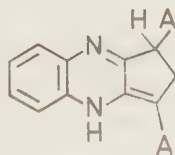
Die Dihydrocyclopentachinoxaline können in einer Anzahl verschiedener tautomerer Formen vorliegen, von denen die wichtigsten die Dihydrochinoxalinstruktur 65A und die Chinoxalinstruktur 65B sind.



65A

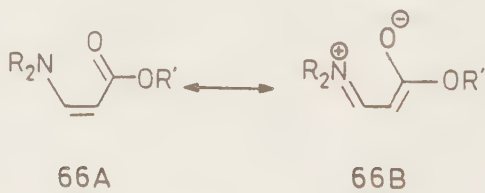


65B



65C

Alle ester- und cyansubstituierten Cyclopentachinoxaline zeigen intensive NH-Valenzschwingungen im Bereich von $3200 - 3400\text{cm}^{-1}$, wie es für die Tautomeren 65A zu erwarten ist. Im Gegensatz dazu besitzen die arylsulfonylsubstituierten Verbindungen 60a und 60b keine starken Banden im Bereich über 2000 cm^{-1} . Dies spricht für die tautomere Form 65B. Im Vergleich zu den Dihydroxycyclopentadienen 40b und 50 sind bei den estersubstituierten Cyclopentachinoxalinen die Banden der Ester-C=O-Valenzschwingungen durch die Diaminosubstitution um ca. 50 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Diese Abschwächung des Doppelbindungscharakters der C=O-Bindung ist typisch für den Übergang vom Ester zum Amid, da der stärker elektronenliefernde Aminorest den Anteil der polaren Grenzstruktur mit C-O-Einfachbindung (66B) am Grundzustand erhöht.



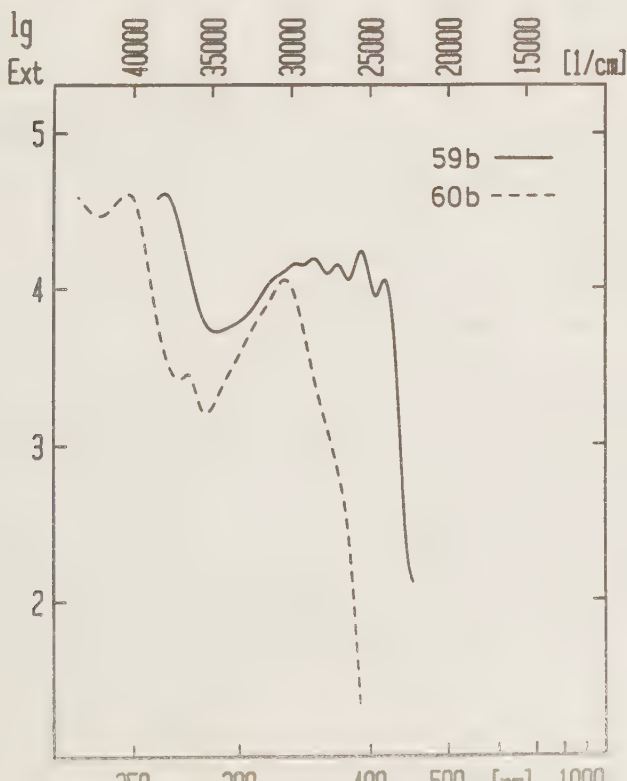
Auch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke von der sekundären Aminogruppe zum Carbonylsauerstoff hat eine Verschiebung der Bande der C=O-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen zur Folge⁸⁸, wie der Übergang vom tertiären Amid in 64b und 64c zum sekundären Amid in 64a ($\Delta\nu = 17\text{ cm}^{-1}$) und 59b ($\Delta\nu = 14\text{ cm}^{-1}$) beweist.

Die scharfen intensiven Cyanbanden von 61b und 63 bei 2198 bzw. 2191 cm^{-1} lassen auf konjugierte Nitrile schließen. Im Vergleich zum Edukt 49 sind beide Banden durch die stärkere Donorwirkung der Aminogruppe um ca. 20 cm^{-1} zu tieferen Frequenzen verschoben.

UV/Vis-Spektren

Wie im IR-Spektrum unterscheiden sich die bisarylsulfonyl-substituierten Cyclopentadiene 60a und 60b deutlich von den ester- bzw. nitrilsubstituierten. Während für letztere die längstwelligsten Absorptionsmaxima zwischen 408 nm (63) und 418 nm (59a) liegen, sind für 60a und 60b die Maxima vergleichbarer Intensität um 90 nm hypsochrom auf 328 und 329 nm verschoben. Außerdem unterscheiden sich die UV-Spektren grundsätzlich in ihrer Bandenstruktur (Abbildung 2); das Spektrum von 60a und 60b entspricht dabei genau dem des Chinoxalin-Grundkörpers¹⁰⁴ [$\lambda_{\text{max}} = 245$ (4.4), 315s (3.7), 327 nm (3.8)]. Auch dies spricht für das Vorliegen von 60a und 60b in der Chinoxalinstruktur 65B.

Abbildung 2: UV\Vis-Spektren von 59b und 60b



Im Spektrum von 60a treten weitere Maxima geringerer Intensität bei 386 (3.25) und 410 nm (3.10) auf, die auf einen geringen Anteil des Tautomeren 65A (ca. 10%) in verdünnter Lösung schließen lassen.

Ein Vergleich des längstwelligen Absorptionsmaximums von 59b mit dem von 61a zeigt, daß die weitere Benzoanellierung praktisch keine bathochrome Verschiebung bewirkt. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit HMO-Berechnungen, die für eine Benzoanellierung nur eine minimale Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes voraussagen. Die deutliche Erhöhung der Extinktion beruht auf der Verlängerung des konjugierten π -Systems¹⁰⁵.

¹H-NMR-Spektren

Anhand der ¹H-NMR-Spektren ist es möglich, eindeutig zwischen den drei tautomeren Kondensationsprodukten 65A - C zu unterscheiden. Für das Dihydrochinoxalin 65A erwartet man ein Singulett, das von den beiden Protonen der Methylengruppe C-2 herrührt, für 65B zwei Doppeldubletts von je zwei Protonen an C-1 und C-2; in 65C ruft das Proton an C-1 ein Triplett und die beiden Protonen an C-2 ein Dublett hervor.

Die Spektren der Verbindungen 59a, 59b, 61a und 63 weisen jeweils nur ein Singulett im Bereich von 3.3 bis 3.5 ppm auf; sie liegen also in der Dihydrochinoxalinstruktur 65A vor. Gleiches gilt für 64a und 64b, die beide ein dem Proton an C-2 zuzuordnendes Quartett und das Dublett-Signal der Methylgruppe zeigen. Das breite Signal der NH-Protonen von 59a, 59b und 64a bei ca. 9.2 ppm läßt auf das Vorhandensein intramolekularer Wasserstoffbrücken schließen.

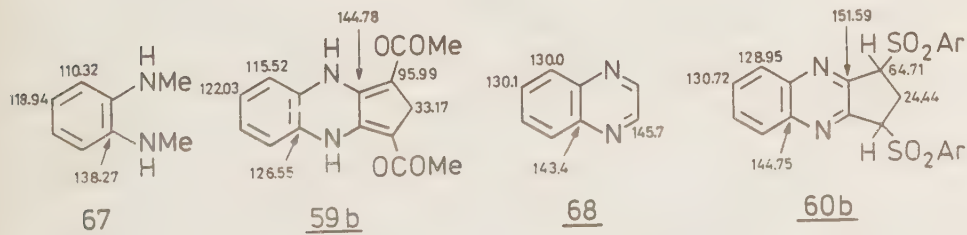
Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren der Derivate 60a und 60b zwei Doppeldubletts bei ca. 3.0 und 5.5 ppm, deren Integrale je zwei Protonen entsprechen. 60a und 60b treten somit in der Chinoxalinstruktur 65B auf. Signale des Tautomeren 65C fehlen.

^{13}C -NMR-Spektren

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden sich die arylsulfonyl-substituierten Verbindungen 60a und 60b grundsätzlich von den estersubstituierten 59b und 64a-c.

64b und 64c können aufgrund der zweifachen N-Methylsubstitution nur in der tautomeren Form 65A vorliegen. Die fast identischen Signallagen in den Spektren von 59b und 64a, sowie die Multiplizität der Signale von C-1 und C-2, beweisen das Vorliegen der Dihydrochinoxalinstruktur (65A). Ebenso entsprechen die chemischen Verschiebungen der C-Signale des Benzolkerns bei 59b und 64 denen im N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin (67), wenn man die Acceptorsubstitution berücksichtigt (Tabelle 8).

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-Spektren δ [ppm]

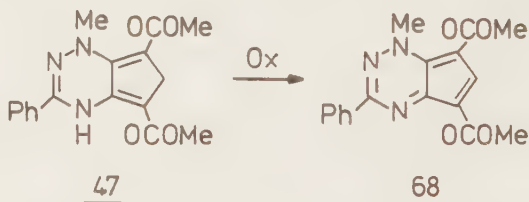


Im Gegensatz dazu können die Signale bei 60a und 60b der tautomeren Form 65B zugeordnet werden, wie ein Vergleich mit dem Spektrum von Chinoxalin¹⁰⁷ (68) beweist. Ebenso bestätigen die Multiplizitäten der Signale von C-1 und C-2 eindeutig die Chinoxalinstruktur.

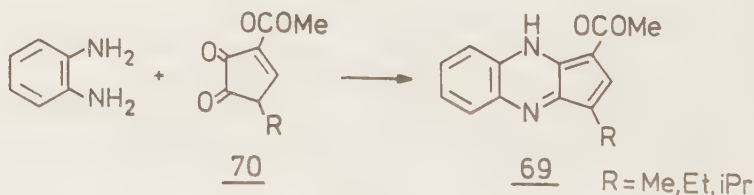
Auch die ^{13}C -NMR-Daten geben keinen Hinweis auf das Vorliegen der tautomeren Form 65C.

1.3.1.3 Dehydrierung von Dihydrocyclopentachinoxalinen

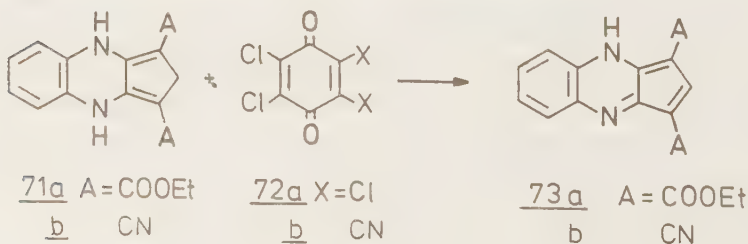
Neunhoeffler⁸⁴ zeigte, daß man durch Oxidation des Dihydropentatriazins 47 (vgl. 1.1) zu 68 gelangen kann. Diese Verbindung kann als diacceptorsubstituiertes Cyclopentadienimin aufgefaßt werden.



Ähnliche Cyclopentadienimine 69 wurden auch durch Kondensation der Cyclopentendione 70 mit o-Phenylendiamin in Form violetter Kristallpulver erhalten¹⁰⁸.



Oxidiert man das Dihydrocyclopentachinoxalin⁷⁹ 71a ebenso wie Neunhoeffler in Toluol mit Chloranil (72a), so erhält man nach Umkristallisieren 73a als rot-violettes Kristallpulver in 80% Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tabelle 9).



Analog führte Geßner¹⁰⁶ die Oxidation von 71b zu 73b in Methanol mit Dichlordicyanbenzochinon (DDQ, 72b) durch.

Verwendet man 64a, so gelangt man durch Oxidation mit 72a zu dem substituierten Imin 74, das Blumenthal¹⁰⁹ durch Kondensation von 75 mit o-Phenylendiamin in einer mehrstufigen Synthese in geringen Ausbeuten erhielt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 9).

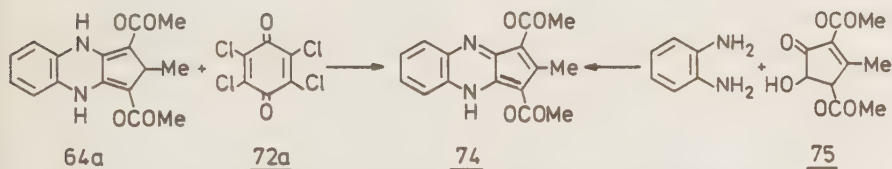


Tabelle 9 : Spektroskopische Daten von 73a und 74

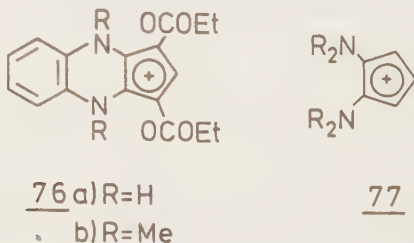
Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
73a	1.39 t 6H OCH ₂ CH ₃ J = 7 Hz 4.33 q 4H OCH ₂ CH ₃ J = 7 Hz 7.56 mc 2H Ar-H 8.00 mc 2H Ar-H 8.66 s 1H H-2 10.24 bs 1H NH (CDCl ₃)	3443 m 1695 m 1669 s 1636 s 1179 s 1060 s	285 (4.80); 326 (3.72); 332s (3.83); 340s (3.94); 348 (4.11); 356 (4.09); 365 (4.22); 520 (3.27); (CH ₂ Cl ₂) 228 (4.14); 283 (4.72); 380s (4.17); 399 (4.30); 603 (2.95); (70% HClO ₄)
74	2.97 s 3H C-CH ₃ 3.84 s 3H O-CH ₃ 7.64 mc 2H Ar-H 8.23 mc 2H Ar-H 9.70 bs 1H NH ([D ₆]-DMSO)	3392 m 3304 m 1685 s 1653 s 1636 s	205 (4.60); 229 (4.17); 283 (4.61); 311s (3.70); 352 (3.94); 368 (4.02); 493 (3.03); (MeOH)

Diskussion der Spektren von 73a und 74

73a und 74 zeigen im IR-Spektrum deutliche NH-Banden und jeweils zwei Banden der C=O-Valenzschwingung (bei 73a: 1695 und 1669 cm^{-1} ; bei 74: 1685 und 1653 cm^{-1}), die der tertiären und sekundären Amidstruktur zugeordnet werden können.

Beide Verbindungen besitzen 14 π -Elektronen im Perimeter und gehören somit zu den Aromaten. Dies zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum von 73a in der Lage des H-2-Protonensignals bei 8.66 ppm, also im typischen Aromatenbereich. Die analoge Dicyanverbindung 73b weist eine entsprechende Resonanz bei 8.93 ppm auf. Das Signal der Methylgruppe von 74 erscheint bei 2.97 ppm; dies entspricht in etwa dem Methylsignal des α -Picolins (2.57ppm).

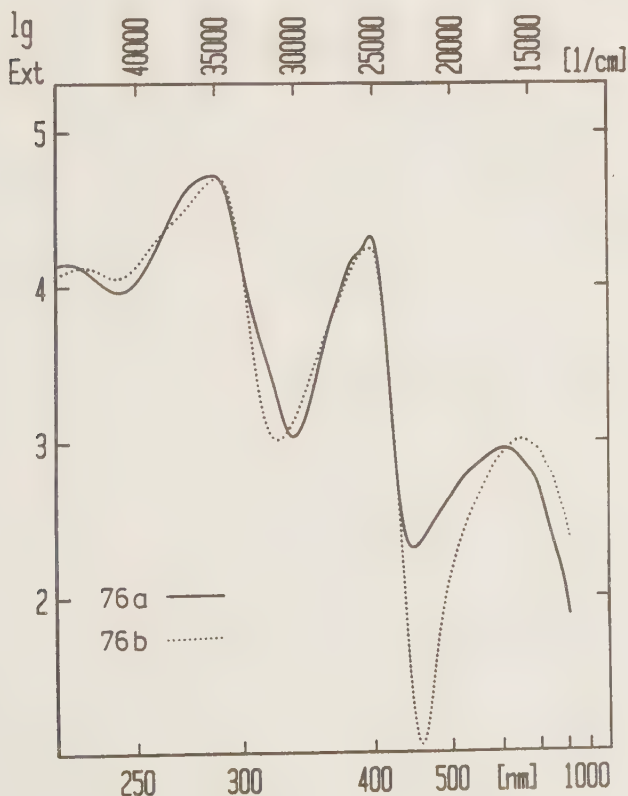
Auffällig am UV/Vis-Spektrum von 73a ist die starke Halochromie¹¹⁰. Das längstwellige Absorptionsmaximum in Methylenchlorid liegt bei 520 nm (3.27), in konzentrierter Schwefelsäure bei 545 nm (3.06) und in 70% Perchlorsäure bei 603 nm (2.95). Die Farbe der Lösung reicht somit von rotviolett bis tiefblau. Ursache hierfür ist die Ausbildung des Kations 76a durch Protonierung des tertiären Stickstoffatoms.



Bei 76a handelt es sich um ein diacceptorsubstituiertes Derivat des antiaromatischen Diaminocyclopentadienyl-Kations 77, das nach Berechnungen von Fabian¹¹¹ ein Absorptionsmaximum bei 1128

nm (PPP)^{111a} bzw. 860 nm (CNDO/S)^{111b} aufweisen sollte. Die im Vergleich zu diesen Werten stark hypsochrome Absorption von 73a ist auf die Vergrößerung des HOMO-LUMO-Abstandes durch Benzoanellierung und Acceptorsubstitution zurückzuführen¹¹². Daß in konzentrierten Säuren tatsächlich das Kation 76a vorliegt, beweist ein Vergleich mit dem Spektrum des von Glöckner¹¹² synthetisierten Kations 76b, das in der Lage der Banden weitgehend mit denen von 76a übereinstimmt (Abbildung 3).

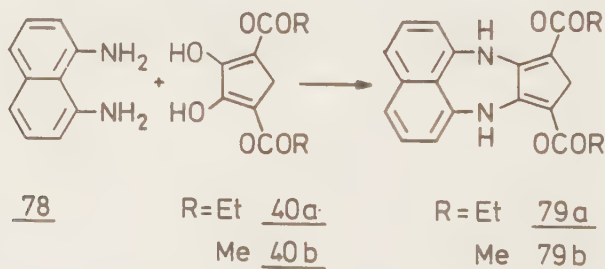
Abbildung 3: UV/Vis-Spektren von 76a und 76b



1.3.2 Cyclopentanaphthodiazepine

1.3.2.1 Synthese von Cyclopentanaphthodiazepinen

Der Entropieeffekt bei der Kondensation der Dihydroxycyclopentadiene mit Diaminen ermöglicht nicht nur die Synthese thermodynamisch günstiger Chinoxaline, sondern auch die von Systemen mit höherer Ringspannung. So erhält man beim Erhitzen der Cyclopentadiene 40 mit 1,8-Diaminonaphthalin (78) in 40 bzw. 57% Ausbeute die Verbindungen 79a und 79b in Form orangeroter Nadeln (spektroskopische Daten siehe Tabelle 10).



Ganz analog führten 1986 Capuano und Wamprecht die Synthese des Naphthopyrazolodiazepins 80 durch¹¹³.

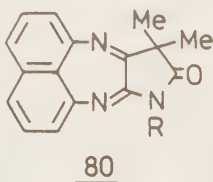
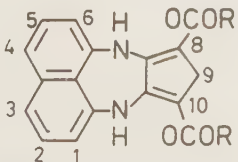


Tabelle 10: Spektroskopische Daten von 79a und 79b

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
79a	1.30 t 6H OCH_2CH_3 $J = 7 \text{ Hz}$ 2.97 s 2H H-2 4.07 q 4H OCH_2CH_3 $J = 7 \text{ Hz}$ 6.50 mc 2H Ar-H 7.03 mc 4H Ar-H 9.67 s 2H NH (CDCl_3)	3300 m 3210 m 1658 s 1645 s 1616 s 1589 s 1302 s 1200 s	249 (4.25) 353 (4.61) 370s (4.40) 434 (3.72) (CH_2Cl_2)
79b	3.10 s 2H H-2 3.65 s 6H OCH_3 6.73 mc 2H Ar-H 7.25 mc 4H Ar-H 9.59 bs 2H NH ($[\text{D}_6]-\text{DMSO}$)	3300 w 3220 w 1663 s 1645 s 1589 m 1304 s 1204 s	347 (4.50) 367s (4.35) 450s (3.35) (DMF)
	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]		
79a	14.51 q OCH_2CH_3 32.20 t C-9 59.58 t OCH_2CH_3 102.13 s C-8,10 112.40 s C-6b 113.92 d C-1,6 122.58 d C-3,4 125.94 d C-2,5	134.82 s C-6a,11a 136.97 s C-8a 147.02 s C-7a,10a 166.80 s C=O	

1.3.2.2 Diskussion der Spektren von 79a und 79b

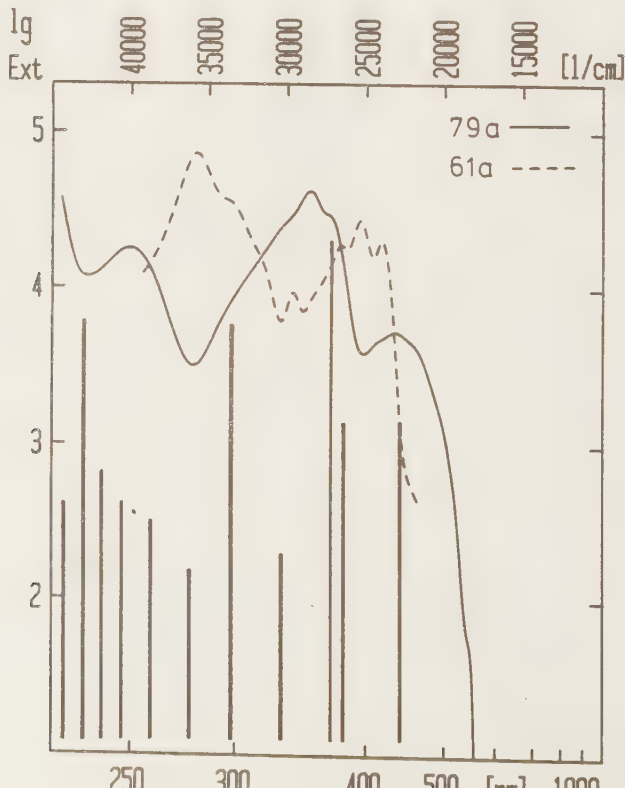
IR-Spektrum

Die im IR-Spektrum bei 3200 und 3300 cm^{-1} auftretenden NH-Valenzschwingungen sprechen für intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Estergruppen. Die Banden der C=O-Schwingung liegen deshalb wie beim isomeren Benzocyclopentachinoxalin 61a bei 1660 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektren

Das UV/Vis-Spektrum von 79a (Abbildung 4) stimmt sehr gut mit den nach PPP berechneten Werten¹¹⁴ überein.

Abbildung 4: UV/Vis-Spektrum von 61a und 79a



Auffällig ist, im Vergleich mit dem Spektrum von 61a, die fehlende Schwingungsfinstruktur der Banden. Dies ist charakteristisch für Moleküle, bei welchen Vibrationen durch starre Ringgerüste unterbunden werden und das benzoide π -System durch sterische Wechselwirkung verzerrt ist¹¹⁵. Auch beim Aufbau eines Molekülmodells von 70 ist die starke Ringspannung deutlich zu erkennen.

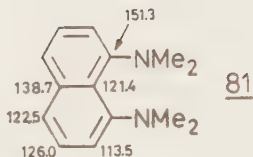
¹H-NMR-Spektrum

Im ¹H-NMR-Spektrum ist das Singulett, das von den beiden Protonen an C-9 herrührt, gegenüber dem entsprechenden Signal der Cyclopentachinoxaline um 0.5 ppm (79a) bzw. 0.3 ppm (79b) zu höherem Feld verschoben. Dies kann als Anzeichen dafür verstanden werden, daß durch die starke Abwinklung des Fünfringes die Methylengruppe in das durch den Ringstrom hervorgerufene Anisotropiefeld des Naphthalinringes reicht¹¹⁶. Man beobachtet allerdings keine unterschiedliche Absorption des endo- und exo-Protons oder eine wesentliche Verbreiterung des Singuletts. Die Signale der Esterprotonen sind gegenüber den Estersignalen der Cyclopentachinoxaline 59 nur unwesentlich verschoben, sie sollten aber auch weniger durch den Ringstrom des Naphthalinringes beeinflusst werden.

¹³C-NMR-Spektren

Die Zuordnung der Signale des Naphthalinteils (siehe Tabelle 9) erfolgte durch Vergleich mit dem Spektrum von 1,8-Bisdimethylaminonaphthalin¹⁰⁷ (81).

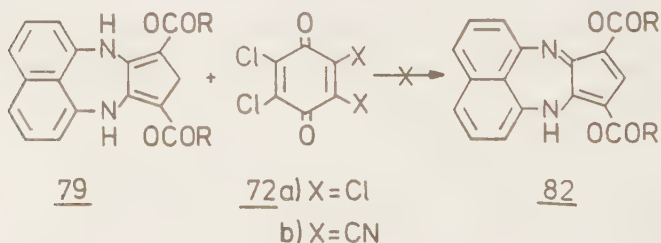
¹³C-Daten von 81



Im Vergleich zum Cyclopentachinoxalin 59b ist bei 79a das Signal von C-8/10 um 6 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies spricht für eine geringere Elektronendichte an C-8/10, die durch die gegenüber 1,2-Diaminen schwächere elektronenliefernde Wirkung der 1,8-Aminogruppen erklärt werden kann. Aus dem gleichen Grund ist auch das Singulett des Carboxyl-Kohlenstoffs um 2 ppm tieffeldverschoben.

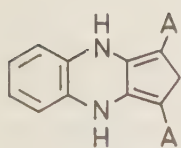
1.3.2.3 Versuche zur Dehydrierung von 79

Setzt man 79a und 79b analog 71 mit Chloranil (72a) oder DDQ (72b) um, so erfolgt keine Oxidation zu 82.

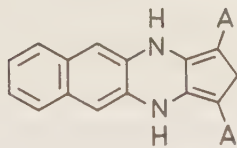


Ebenso führt Oxidation mit Natriumnitrit / Eisessig⁸⁴ oder mit Chromsäure nicht zum Ziel, obwohl ein aromatisches System mit 18 π -Elektronen im Perimeter entstehen würde. Einen Grund hierfür zeigen HMO-Berechnungen (Tabelle 11) auf.

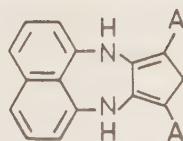
Tabelle 11: Gesamt- π -Elektronenenergie von 83 - 88 nach HMO⁹



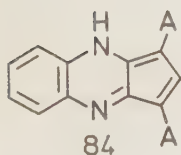
83



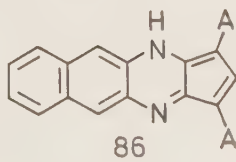
85



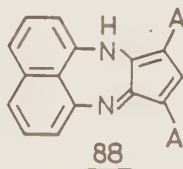
87



84



86



88

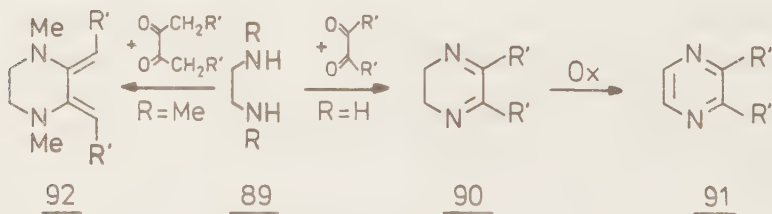
Verbindung	83	84	85	86	87	88
E_{π} [β]	21.00	21.36	26.69	27.00	26.68	26.84
ΔE_{π} [β]	0.36		0.31		0.16	

Vergleicht man die Gesamt- π -Elektronenenergien der Verbindungen 83 - 88, so erkennt man, daß der Gewinn an π -Elektronenenergie am größten ist bei der Oxidation von 83 zu 84 ($\Delta E_{\pi} = 0.36 \beta$). Bei 87 beträgt er aber nur 0.16β , halb soviel wie beim Strukturisomeren 85 ($\Delta E_{\pi} = 0.31 \beta$). Die Ausbildung des 18 π -Elektronensystems in 88 ist also energetisch ungünstiger als bei 86. Dazu kommt noch, daß bei der Oxidation von 87 ein planarer Siebenring entstehen würde, in dem drei 120° -Winkel durch den 1,8-Diaminonaphthalinteil festgelegt sind. Dies würde im Gegensatz zu den Sechsringen bei 84 und 86 zu erheblicher Ringspannung führen, die bei der HMO-Berechnung nicht berücksichtigt ist und die den geringen Energiegewinn aus der Aromatisierung mehr als kompensieren würde.

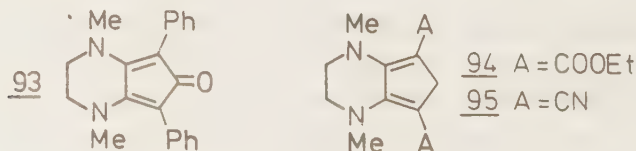
1.3.3 Cyclopentapyrazine

1.3.3.1 Literaturübersicht

Ebenso wie mit aromatischen Diaminen können 1,2-Diketone auch mit Ethylendiaminen **89** umgesetzt werden. Diese Kondensation stellt eine einfache und vielseitig anwendbare Synthese für substituierte Dihydropyrazine **90** dar, die durch Dehydrierung in die Pyrazine¹¹⁷ **91** übergeführt werden können. Substituierte Pyrazine sind aufgrund ihrer strukturellen Verwandtschaft mit der Nicotinsäure eine pharmakologisch wichtige Verbindungsklasse und finden dabei vor allem als Antituberculotica Anwendung¹¹⁸.



Setzt man N,N'-disubstituierte Ethylendiamine wie z.B. **89b** ein, so gelangt man zu doppelten Enaminen¹¹⁹ (**92**). Diese Reaktion wurde auch für die Synthese des diaminosubstituierten Cyclopentadienons⁷³ **93** und der Donoracceptorcyclopentapyrazine **94**¹¹² und **95**¹⁰⁶ genutzt.



1.3.3.2 Synthese von Cyclopentapyrazinen

Aufgrund der im Vergleich zu o-Phenylendiamin höheren Basizität der Ethylendiamine 89 bildet sich bei der Umsetzung mit Dihydroxycyclopentadienen augenblicklich ein dicker Niederschlag des Ammoniumsalzes 96, der mit fortschreitender Kondensation zum vinylogenen Amid 97 langsam wieder in Lösung geht. Verwendet man Ethylendiamin 89a, so sind für das Produkt 97 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 12) mehrere tautomere Formen denkbar.

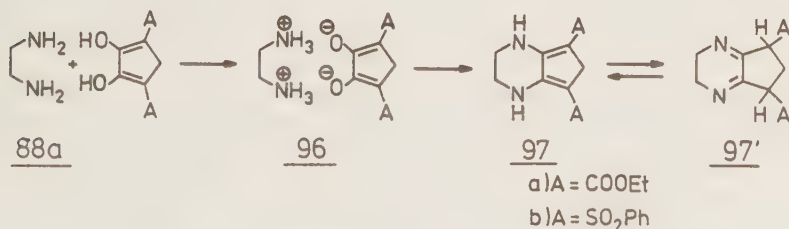


Tabelle 12: Spektroskopische Daten von 97a und 97b

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
97a	1.28 t 6H OCH ₂ CH ₃ J = 7 Hz	3375 s	236 (4.11)
	3.18 s 2H H-6	3347 s	297s (3.99)
	3.39 s 4H H-2,3	1668 s	309 (4.14)
	4.15 q 4H OCH ₂ CH ₃ J = 7 Hz	1635 s	324 (4.14)
		1603 s	354 (4.16)
	6.43 bs 2H NH (CDCl ₃)	1283 s	372 (4.05)
		1203 s	(CH ₂ Cl ₂)
		1177 s	

Fortsetzung von Tabelle 12:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
97b	2.78 s 2H H-6 3.03 s 4H H-2,3 4.50 bs 2H NH 7.10 - 7.78 m 10H Ar-H ($[\text{D}_6]$ -DMSO)	3388 s 1649 m 1601 s 1282 s 1136 s	306 (4.14) 316s (4.10) 350 (4.02) (DMSO)

In analoger Weise erfolgt die Kondensation mit N- und N,N'-substituierten Ethylendiaminen zu 98 - 100 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 13).

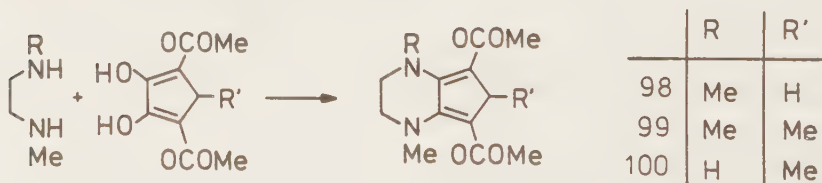


Tabelle 13: Spektroskopische Daten von 98 - 100

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
98	3.15 s 6H NMe 3.29 s 4H H-2,3 3.38 bs 2H H-6 3.68 s 6H OMe	1685 s 1670 s 1572 s 1229 s 1191 s	249 (4.12) 330 (4.16) 354s (4.10) (CH_2Cl_2)

Fortsetzung von Tabelle 13:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
99	1.28 d 3H CCH_3 $J = 7$ Hz 3.05 s 6H NMe 3.28 s 4H H-2,3 3.48 q 1H H-6 $J = 7$ Hz 3.68 s 6H OMe	1678 s 1670 s 1229 s 1191 s 1088 s 1062 s	253 (4.12) 320 (4.14) 329s (4.12) 355 (3.99)
100	1.30 d 3H CCH_3 $J = 7$ Hz 3.16 s 3H NMe 3.38 bs 4H H-2,3 3.44 q 1H H-6 $J = 7$ Hz 3.70 s 6H OMe 6.73 bs 1H NH	3371 s 1685 s 1662 s 1622 s 1592 s	244 (4.11) 318 (4.14) 330s (4.11) 358 (4.02)
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3)		
99	19.14 q C-CH_3 42.44 d C-6 42.80 q NMe 50.25 t C-2,3 50.58 q OMe 106.34 s C-5,7 150.54 s C-4a,7a 165.07 s C=O		

Fortsetzung von Tabelle 13:

Verb.	^{13}C -NMR	δ [ppm]	(CDCl_3)
100	18.20	q C- $\underline{\text{CH}_3}$	103.38 s C-5,7 ^{a)}
	39.93	t C-2	108.16 s C-5,7 ^{a)}
	40.95	d C-6	147.69 s C-4a,7a ^{a)}
	42.56	q NMe	151.87 s C-4a,7a ^{a)}
	50.28	q OMe ^{a)}	165.35 s C=O ^{a)}
	50.43	t C-3	166.80 s C=O ^{a)}
	50.58	q OMe ^{a)}	a) genauere Zuordnung nicht möglich

Die Entropiebegünstigung bei der Kondensation der Diketone mit Diaminen ist so groß, daß auch bei der Umsetzung mit 1,3-Diaminopropan (101) die Kondensation zum Tetrahydrodiazepin 102 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 14) und keine Polykondensation eintritt.

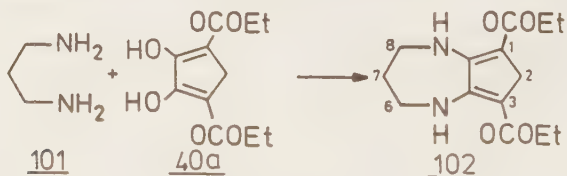


Tabelle 14: Spektroskopische Daten von 102

^1H -NMR (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
1.28 t J = 7 Hz 6H OCH $\underline{2}\text{CH}_3$	3312 m	240 (4.13)
2.03 mc 2H H-7	1646 s	322s (4.10)
3.20 s 2H H-2	1624 s	334 (4.18)
3.38 mc 4H H-6,8	1581 s	350 (4.16)
4.13 q J = 7 Hz 4H OCH $\underline{2}\text{CH}_3$	1280 s	373 (4.06)
	1211 s	395 (3.84)

1.3.3.3 Diskussion der Spektren von 97 - 100 und 102

IR- und UV/Vis-Spektren

Alle Kondensationsprodukte mit Ethylendiamin (89a) und N-Methylethylendiamin (89c) weisen im IR-Spektrum starke NH-Schwingungsbanden bei $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ auf, die das Vorliegen des CH-Tautomeren (97') ausschließen. Dies gilt, im Gegensatz zum Cyclopentachinoxalin 60a, auch für das phenylsulfonylsubstituierte Cyclopentapyrazin 97b. Bei 60a dürfte also die CH-Form gegenüber dem NH-Isomeren energetisch vor allem durch die Resonanzenergie des aromatischen Chinoxalinsystems begünstigt werden. Diese Stabilisierung tritt bei der Ausbildung des Dihydropyrazins 97' nicht auf.

Wie bei den entsprechenden Cyclopentachinoxalinen ist bei 97 und 102 die Bande der C=O-Valenzschwingung durch Wasserstoffbrückenbildung gegenüber der bei den N-methylsubstituierten Verbindungen 98 und 99 um ca. 20 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Beim unsymmetrisch substituierten 100 treten daher zwei starke C=O-Banden bei 1635 und 1662 cm^{-1} auf.

Die UV/Vis-Spektren zeigen ähnliche Bandenmuster wie die der entsprechenden Chinoxalinderivate. Die Banden sind aber aufgrund der fehlenden Benzoanellierung um ca. 30 nm hypsochrom verschoben; die Extinktionen sind wegen des kürzeren polarisierbaren π -Elektronensystems erheblich kleiner.

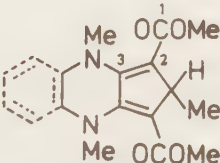
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Spektren bestätigen für 97 das Vorliegen der NH-Form. Signale des CH-Tautomeren treten nicht auf.

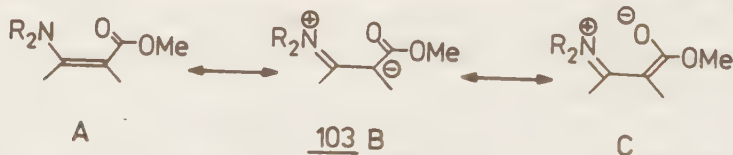
Vergleicht man die ^{13}C -Spektren von 99 und 64b (Tabelle 15), so sieht man, daß der N,N'-Dimethyl-o-phenylendiaminrest ein stärkerer Donor ist als das basischere N,N'-Dimethylethylendiamin.

Tabelle 15 :

^{13}C -NMR-Verschiebungen δ [ppm]

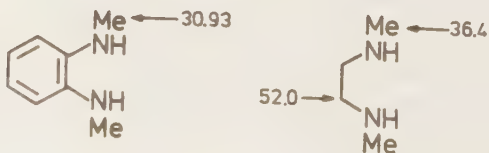
	Verbindung	64b	99
	C-1	163.63	165.05
	C-2	105.62	106.34
	C-3	145.67	150.54
	NMe	39.47	42.80
	OMe	50.02	50.58

Die Donorstärke der Amine kann anhand der mesomeren Grenzformeln 103A - C eines Donor-acceptor-ethens diskutiert werden.



Je stärker die Donorwirkung eines Amins ist, desto größer wird der Anteil der polaren Formeln 103B und 103C am Grundzustand des Moleküls sein. Dies bedeutet, daß an C-1 und C-2 die negative Ladungsdichte erhöht, am Aminorest aber erniedrigt wird. Diesen Effekt sieht man bei 65b. Durch die höhere Elektronendichte an C-1 und C-2 sind beide ^{13}C -NMR-Signale gegenüber 99 um 1.44 bzw. 0.72 ppm zu höherem Feld verschoben. Gleiches gilt für das Signal der Methoxygruppe ($\Delta\delta = 0.56$ ppm). Die stärkere Positivierung des Stickstoffs in 64b zeigt sich, wenn man die Verschiebung des Signals der N-Methylgruppe im vinylogenen Amid mit der des freien Amins (Tabelle 16) vergleicht.

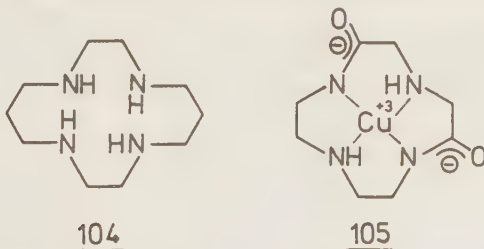
Tabelle 16 : ^{13}C -NMR-Spektren der Amine 67 und 89b



Bei der Kondensation zu 64b erfolgt eine Verschiebung des N-Methyl-Signals um 8.54 ppm zu tieferem Feld; bei der Reaktion des Ethylendiamins 89b zu 99 beträgt sie nur 6.40 ppm. Die bessere Donorwirkung des o-Phenylendiamins kann dadurch erklärt werden, daß das gesamte Molekül weniger stark abgewinkelt angeordnet ist als 99, um die energetisch günstige Konjugation des Benzolrings mit dem Cyclopentadienteil und damit die Bildung eines aromatischen Chinoxalinsystems zu ermöglichen. Beim Dihydrocyclopentapyrazin 99 kann eine derartige Resonanz nicht stattfinden und der Diaminobügel wird durch die sp^2 -Hybridisierung der Stickstoffatome stärker abgewinkelt, so daß die freien Elektronenpaare weniger günstig mit dem π -Elektronensystem des Fünfrings wechselwirken können.

1.3.4 Versuche zur Synthese von Cyclopentatetraazadodecanen

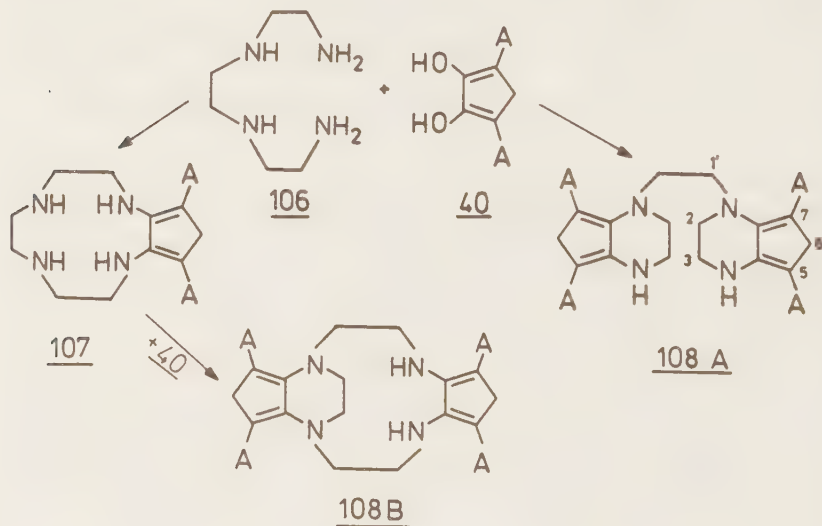
In den bisherigen Kapiteln wurden Synthesen von Sechs- und Siebenringen durch Kondensation von Diketonen mit Diaminen beschrieben. Aufgrund des Entropieeffektes sollte es auch möglich sein Makrocyclen zu erhalten. Von besonderem Interesse wären hierbei Quadridentat-Liganden, ähnlich dem Cyclam¹²⁰ 104.



Diese sind in der Lage, ein Metallion vollständig einzuschließen und dabei durch die hohe kinetische und thermodynamische Stabilität des Komplexes auch ungewöhnliche Oxidationsstufen des Zentralions, wie z.B. Cu^{3+} in 105 zu stabilisieren¹²¹. Diese Komplexe werden als Modellverbindungen für Porphyrine und

Corrine herangezogen und vor allem in Hinblick auf ihre Redox-eigenschaften untersucht. Weitere Anwendungen erfahren sie in der biomimetischen Chemie und als Katalysatoren¹²². In letzter Zeit wurden besonders funktionalisierte Liganden untersucht, z.B. Dioxotetraazamacrocyclen¹²³ oder solche mit weiteren kovalent gebundenen Donoren wie Phenol¹²⁴, Catechol¹²⁵, Pyridin¹²⁶ oder Imidazol¹²².

Die Syntheseidee bestand darin, analog zur Cyclam-Synthese durch Kondensation von Dihydroxydiacceptorcyclopentadienen 40 mit Triethylentetramin (106) die cyclopentaanellierten Tetra-azadodecane 107 herzustellen.



Führt man die Kondensation mit 0.1 molaren Lösungen des Amins und der Cyclopentadiene durch, so erhält man nach einstündigem Erhitzen farblose Nadeln. Die Elementaranalyse zeigt, daß es sich dabei nicht um 107 handelt, da Amin und Diketon im Verhältnis 1 : 2 kondensiert sind. Es kann sich bei dem Produkt um

das dimere Cyclopentapyrazin 108A, aber auch um das tricyclische System 108B handeln (spektroskopische Daten siehe Tabelle 17). 108B könnte dabei durch Kondensation eines zweiten Moleküls Dihydroxycyclopentadien 40 mit dem Makrocyclus 107 entstanden sein.

Tabelle 17: Spektroskopische Daten von 108a und 108b

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV λ_{max} [nm] (lg ϵ)
108a	3366 m; 1685 s; 1666 s; 1624 s; 1581 s; 1219 s; 1184 s; 765 m;	245 (4.47); 329s (4.47); 339 (4.48); 362s (4.37); 381s (4.19); (CH_2Cl_2)
108b	3347 m; 1675 s; 1631 s; 1569 s; 1220 s; 1196 s;	330 (4.40); 340 (4.41); 362s (4.30); 381s (4.10); (DMF)
	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	
108a	1.25 t J = 6 Hz 6H OCH_2CH_3 1.28 t J = 6 Hz 6H OCH_2CH_3 3.25 s 4H H-6 3.37 s 4H H-2,3 3.42 s 4H H-2,3 4.03 s 2H H-1' 4.06 s 2H H-1' 4.06 q J = 6 Hz 4H OCH_2CH_3 4.17 q J = 6 Hz 4H OCH_2CH_3 6.71 bs 2H NH	

Diskussion der Spektren von 108a/b

Beide Verbindungen zeigen im IR-Spektrum deutliche NH-Banden bei 3366 cm^{-1} (108a) bzw. 3347 cm^{-1} (108b), die sekundären Amiden zuzuordnen sind. 108a weist zwei starke Banden der C=O-Valenzschwingung bei 1685 und 1666 cm^{-1} auf (bei 108b : eine breite Bande bei 1675 cm^{-1}), die von der dem tertiären bzw. sekundären Amin benachbarten Carbonylgruppe stammen, wie auch ein Vergleich mit dem N-Methyldihydrocyclopentapyrazin 100 bestätigt.

Auch das UV/Vis-Spektrum von 108a entspricht dem von 100, wobei die Absorptionsmaxima um ca. 5 nm bathochrom verschoben sind. Dies läßt auf eine geringe Wechselwirkung der beiden Cyclopentapyrazinsysteme schließen, die intramolekular wie bei den Cyclophanen¹²⁷ oder intermolekular durch Stapelbildung¹²⁸ stattfinden kann. Die Extinktionskoeffizienten sind dabei genau doppelt so groß wie bei 100, was auf das Vorliegen von zwei Pyrazinresten pro Molekül (108A) hindeutet.

Im ^1H -NMR-Spektrum erhält man bei 108a je zwei Triplets und Quartetts, die von den nicht äquivalenten Ethylestergruppen herrühren, je ein breites Signal zweier Protonen für H-2 und H-3 bei 3.37 bzw. 3.42 ppm und zwei scharfe Resonanzen bei 4.03 und 4.06 ppm, die den beiden Protonen an C-1' zuzuordnen sind. Die geringe Anzahl der Signale spricht für eine hohe Symmetrie von 108a. Von 108b konnte wegen der Schwerlöslichkeit kein NMR-Spektrum erhalten werden.

Anhand dieser Daten ist es nicht möglich, eindeutig zwischen den beiden Isomeren, dem doppelten Cyclopentapyrazin 108A und dem Tricyclus 108B zu unterscheiden, das Elektronenspektrum spricht allerdings mehr für die Struktur 108A.

Weitere Syntheseveruche

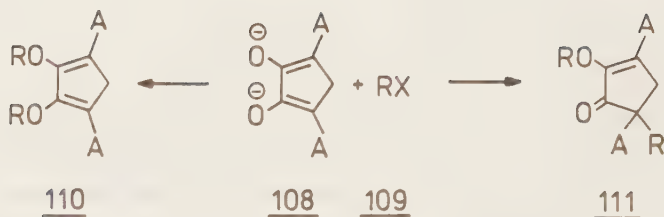
Um die Bildung des Dimeren 108 zu verhindern, wurde nach dem Ziegler'schen Verdünnungsprinzip¹²⁹, das sich für die Synthese mittlerer Ringe bewährt hat, in Konzentrationen bis zu 10^{-3} M gearbeitet. Auch bei der Verwendung eines Überschusses an Amin wurde nicht 107 erhalten.

Häufig wird bei der Synthese von Makrocyclen die Templattechnik¹³⁰ angewendet. Versetzt man eine Lösung des Amins 106 in Alkohol mit einer wässrigen Lösung von Nickelacetat, so bildet sich ein tiefblauer Nickelkomplex. Zu diesem wird langsam das gelöste Dihydroxycyclopentadien 40 getropft und die Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Hierbei entfärbt sich die Reaktionsmischung rasch und es fällt der farblose Niederschlag des Dimeren 108 aus. Ein Grund für die bevorzugte Bildung des Dimeren könnte in seiner Schwerlöslichkeit zu suchen sein, durch die es dem Gleichgewicht entzogen wird und nicht weiterreagieren kann.

1.4 5H-Cyclopenta[d]-1,3,2-dioxastannole

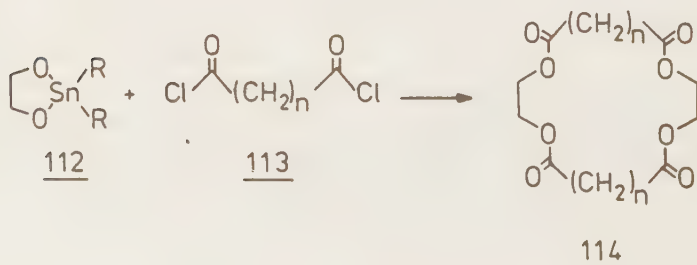
1.4.1 Allgemeines

Setzt man die Dianionen 109 der Dihydroxycyclopentadiene mit Elektrophilen wie z.B. Methyljodid oder Dimethylsulfat um, so erhält man nicht die erwarteten zweifach O-substituierten Produkte 110. Wie bereits unter 1.1 erwähnt, tritt O,C-Substitution⁸³ ein und man gelangt zu 111.



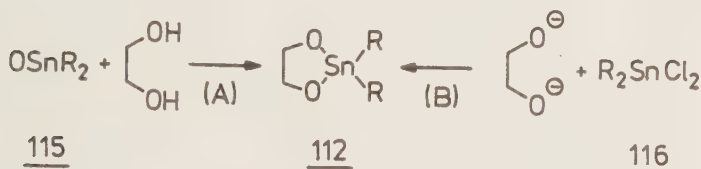
Eine Ausnahme bildet hier nur die Umsetzung des Dianions von Dihydroxydicyanocyclopentadien (49) mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat, die 110 (A = CN) liefert¹⁰⁶. Diese Reaktion ließ sich jedoch nicht auf die Dihydroxydiestercyclopentadiene 40 übertragen. Deren Reaktion mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden, Ameisensäureorthoestern¹³¹ und Diazomethan¹³² führte immer zu 111 (A = COOR'). Bei Acylierungsversuchen mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid trat nur Zersetzung ein.

Hier bot sich zur selektiven Funktionalisierung beider Hydroxylgruppen die Umsetzung mit Organozinnverbindungen an. Diese werden zur regioselektiven indirekten Alkylierung, Acylierung und Oxidation von Polyolen, besonders Kohlenhydraten, Nucleosiden und anderen Naturstoffen verwendet¹³³. Die hohe Selektivität bei der Acylierung zeigt sich z.B. bei der Reaktion der Stannoxane 112 mit Dicarbonsäuredichloriden 113, die in einem einzigen Schritt mit beachtlicher Ausbeute und außerordentlicher Regio- und Stereoselektivität zu den makrocyclischen Tetraestern 114 führt¹³⁴.



1.4.2 Synthese der Cyclopentadioxastannole

Die Synthese der Dioxastannole 112 erfolgt entweder aus den Diolen und Dialkylzinnnoxid (115) unter azeotroper Destillation¹³⁵ (Weg A) oder durch Umsetzung ihrer Dianionen mit Dialkylzinndichlorid¹³⁶ (116) (Weg B).



Letztere Methode wurde auch bei der Reaktion der Dihydroxycyclopentadiene 40 und 49 mit 116 (R = nBu) angewendet. Man erhält so 117 in Ausbeuten zwischen 80 und 93% in Form farbloser Kristallpulver (spektroskopische Daten siehe Tabelle 18).

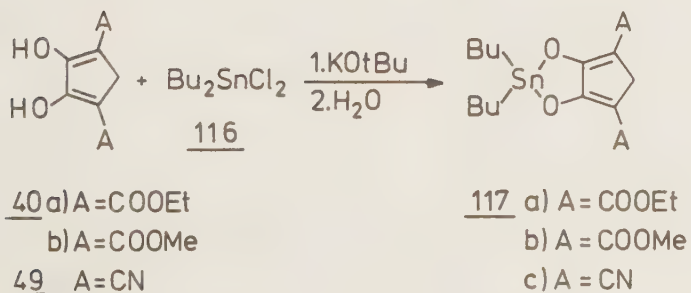
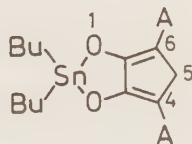


Tabelle 18: Spektroskopische Daten von 117a - c

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
117a	0.83 t 6H CH_3 1.10 - 1.61 m 16H CH_2, CH_3 3.17 s 3.21 s 2H H-5 4.18 q 4.27 q 4H OCH_2CH_3 (CDCl_3)	1697 s 1636 s 1596 s 1551 s 1209 s 1061 s 460 w	227 (4.07) 287s (3.94) 297 (4.00) 310s (3.97) 338s (4.08) 345 (4.09) 365s (3.85) (CH_2Cl_2)
117b	0.80 t 6H CH_3 1.08 - 1.65 m 12H CH_2 3.13 s 3.20 s 2H H-5 3.76 s 3.81 s 6H OMe (CDCl_3)	1685 s 1631 s 1583 s 1553 s 1276 s 1065 s	229 (3.97) 290s (3.88) 301 (3.95) 314 (3.93) 339s (3.98) 348 (4.00) 367s (3.81) (CH_2Cl_2)
117c	0.83 t 6H CH_3 1.05 - 1.40 m 12H CH_2 3.08 s 2H H-5 ($[\text{D}_6]-\text{DMSO}$)	2196 s 1610 m 1581 s 1101 m 585 w	267 (4.09) 276 (4.15) 288 (4.10) 309s (4.10) 315 (4.11) 335s (3.85) (DMSO)

Fortsetzung Tabelle 18:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]			
117a	13.57	q	C-4'	
	14.63	q	OCH_2CH_3	
	26.41	t	C-1'	
	26.69	t	C-3'	
	29.35	t	C-5, C-2'	
	60.79	t	OCH_2CH_3	
	60.97	t	OCH_2CH_3	
	98.50	s	C-4,6	169.65 s C=O
	101.01	s	C-4,6	171.95 s C-3a,6a
	168.77	s	C=O	173.47 s C-3a,6a
	(CDCl_3)			
117b	13.61	q	C-4'	51.68 q OMe
	26.33	t	C-1'	98.57 s C-4,6
	26.69	t	C-3'	169.20 s C=O
	29.27	t	C-2'	169.84 s C-3a,6a
	33.51	t	C-5	
	(CDCl_3)			
117c	13.42	q	C-4'	30.99 t C-5
	25.56	t	C-1'	73.45 s C-4,6
	26.50	t	C-3'	118.34 s CN
	29.20	t	C-2'	170.41 s C-3a,6a
	($[\text{D}_6]$ -DMSO)			



Verb.	$^{119}\text{Sn-NMR}$ δ [ppm] in CDCl_3		
117a	-122	-314	
	Integral 1	:	2

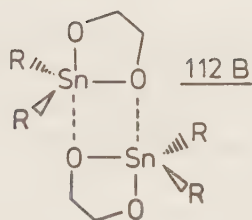
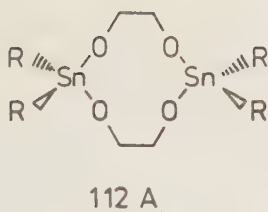
1.4.3 Diskussion der Spektren von 117a - c

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren¹³⁷

Von den zehn in der Natur vorkommenden Zinn-Nukliden haben nur ¹¹⁵Sn, ¹¹⁷Sn und ¹¹⁹Sn einen von Null verschiedenen Kernspin. Aufgrund seines mengenmäßigen Anteils von 8.58% und des großen magnetogyrischen Verhältnisses wird vor allem ¹¹⁹Sn mit Spin ½ für NMR-Untersuchungen herangezogen. Zinn-NMR-Spektren wurden seit 1961 meist mit Doppelresonanztechnik¹³⁸ aufgenommen; größere Bedeutung erlangten sie erst, seit sie durch die Puls-Fourier-Transform-NMR-Technik¹³⁹ unkompliziert erhalten werden können. Als Referenzsubstanz findet dabei Tetramethylstannan (TMT) Verwendung, wobei Resonanzen bei höherem Feld mit negativem Vorzeichen versehen werden.

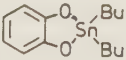
Wichtigster NMR-Parameter ist die chemische Verschiebung, die Auskunft über die Elektronenwolke um den gemessenen Kern gibt. Im Gegensatz zur Protonenresonanzspektroskopie sind beim ¹¹⁹Sn-NMR die paramagnetischen Einflüsse der Substituenten bestimmend¹⁴⁰, was zu chemischen Verschiebungen zwischen +1000 und -1000 ppm führt. Obwohl diese Effekte quantitativ noch nicht voll verstanden sind, können sie auf qualitativer Basis erfolgreich angewendet werden.

Der wichtigste Anwendungsbereich liegt in der Bestimmung der Koordinationszahl des Zinnatoms, da die Zinnresonanz sehr empfindlich auf die Änderung der Koordinationssphäre reagiert. Von den Dioxastannolanen 112 ist aufgrund dampfdruckosmetrischer Molekulargewichtsbestimmungen^{136,141} bekannt, daß sie in verdünnten Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln als Dimere vorliegen; für diese werden die Strukturen 112A und 112B diskutiert.



Im zehngliedrigen Ring 112A ist das Zentralion tetraedrisch koordiniert, in den beiden assoziierten Fünfringen 112B sitzt es im Zentrum einer verzerrten trigonalen Bipyramide (Koordinationszahl KZ = 5). Genaue Auskunft über die Struktur kann die ^{119}Sn -Spektroskopie geben. In Tabelle 19 sind einige repräsentative Dialkylzinnalkoxide aufgeführt.

Tabelle 19: Struktur und spektroskopische Daten von Dialkylzinnalkoxiden

Verbindung	^{119}Sn δ [ppm]	KZ	Struktur in Lösung	Lit.
118 $\text{nBu}_2\text{Sn}(\text{OR})_2$				
a) $\text{R} = \text{tBu}$	- 34	4	Monomer	141a
b) $\text{R} = \text{nBu}$	- 161	5	Dimer	141a
c) $\text{R} = \text{Ph}$	- 138	5	Dimer	142
d) $\text{R}, \text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	- 189	5	Dimer	142
119 Me_2SnL_2				
a) $\text{L} = \text{acac}$	- 365	6	Monomer	143
b) $\text{L} = \text{bzac}$	- 356	6	Monomer	143
120 	---	6	Polymer	144

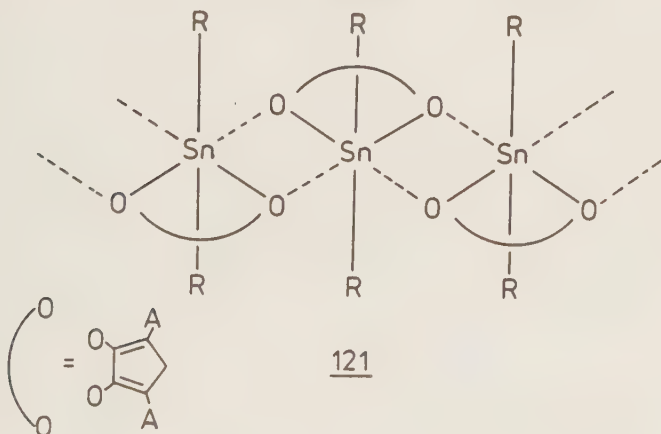
Fortsetzung Tabelle 19:

Verbindung	^{119}Sn δ [ppm]	KZ	Struktur in Lösung	Lit.
117a)	- 122 - 314	5 6	Dimer Oligomer, Polymer	
acac = Acetylacetonat ($\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-$) bzac = Benzoylacetonat ($\text{Ph}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-$)				

Molmassenbestimmung¹³⁶ und IR-Messungen¹⁴¹ zeigten, daß 118b in Lösung dimer, 118a mit den sterisch anspruchsvolleren t-Butylresten aber monomer vorliegt. Dies bestätigt das ^{119}Sn -NMR-Signal, das mit Erhöhung der Koordinationszahl von 4 auf 5 um mehr als 100 ppm zu höherem Feld verschoben wird. Daß tatsächlich Fünffachkoordination vorhanden ist, belegt die Röntgenstruktur¹⁴⁵ und das Mössbauer-Spektrum¹⁴². Ebenso liegen auch die cyclischen Dialkylzinnalkoxide, wie z.B. 118d, in Lösung dimer mit KZ = 5 vor; die chemische Verschiebung des ^{119}Sn -NMR-Signals liegt dabei, abhängig von der Größe und Substitution des Ringes, zwischen -150 und -230 ppm¹⁴². Die Struktur 112a mit zwei Zinnatomen im zehngliedrigen Ring scheidet damit für das Dimere 112 aus, da für KZ = 4 eine chemische Verschiebung von ca. -30 ppm zu erwarten wäre.

Eine dampfdruckosmometrische Molmassenbestimmung für das Cyclopentadioxastannolan 117a ergab ein Molekulargewicht von 923 g/mol (Monomeres : 473 g/mol), es liegt in verdünnter Lösung also dimer vor. Im ^{119}Sn -NMR-Spektren von 117a erhält man zwei Signale bei -122 ppm und -314 ppm, deren Integrale sich wie 1 : 2 verhalten. Die Resonanz bei -122 ppm spricht für KZ = 5; 117a besitzt also, zumindest zum Teil, die Struktur 112b.

Das zu höherem Feld verschobene Signal bei -314 ppm stammt von einem Zinnion mit Koordinationszahl 6, wie ein Vergleich mit der Resonanz im Acetylacetonat- (119a) oder Benzoylacetonatkomplex (119b) in Tabelle 19 zeigt. Für die der Verbindung 117 entsprechenden Dihydroxybenzolkomplexe 120 wurde die polymere Struktur 121, in der Zinn im Zentrum eines verzerrten Oktaeders sitzt, durch Mössbauer-Spektroskopie¹⁴² bestätigt; NMR-Daten sind aufgrund der Schwerlöslichkeit von 120 nicht vorhanden.



Das gleichzeitige Vorliegen von 117a in dimerer und oligo- bzw. polymerer Struktur widerspricht nicht dem gefundenen Molekulargewicht, da von Dialkoxydialkylzinnverbindungen bekannt ist, daß der Grad ihrer Selbstassoziation stark von der Konzentration der Lösung abhängt¹⁴², wobei mit zunehmender Verdünnung kleinere Moleküleinheiten bevorzugt werden. Dies erklärt, warum bei einer Konzentration von 0.01 mol/l bei der Molekulargewichtsbestimmung nur Dimere, bei 0.5 mol/l in der NMR-Probe Dimere und Oligo- bzw. Polymere im Verhältnis 1 : 2 gefunden werden. Zudem konnte Roelens¹⁴⁶ am Beispiel des Dibutyldioxa-stannolans 118d zeigen, daß bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen Penta- und Hexakoordination besteht. Erst beim

Abkühlen der Lösung spaltet das durch den Austauschprozeß stark verbreiterte ^{119}Sn -NMR-Signal in zwei breite Signale bei ca. -130 und -270 ppm auf die von Zinn mit $KZ = 5$ bzw. $KZ = 6$ stammen. Bei 117a findet wegen der größeren Stabilität des Komplexes die Umwandlung zwischen beiden Koordinationen bei Raumtemperatur nur sehr langsam statt, so daß zwei scharfe Signale bei -122 und -314 ppm erhalten werden.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die estersubstituierten Cyclopentadioxastannole 117 je zwei Signale unterschiedlicher Intensität für H-5 und die Estergruppen. Diese stammen von dem in Lösung vorliegenden Gemisch aus dimeren und oligomeren Strukturen. Die Lage der Signale stimmt weitgehend mit der im Dihydroxycyclopentadien 40 überein. Der Dibutylzinnoxystrest wirkt nur als schwacher Donor, so daß das Signal der Methoxygruppe in 117b im Vergleich zu 40b nur um 0.05 ppm zu höherem Feld verschoben wird.

Denselben Effekt zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von 117b. Hier ist die Resonanz der Methoxygruppe um 1.3 ppm und die von C-4,6 sogar um 7.6 ppm zu höherem Feld verschoben. Gleiches ergibt ein Vergleich der Spektren von 117c und 49. Hier beträgt die Hochfeldverschiebung von C-4,6 10.5 ppm; die Komplexierung mit Dibutylzinn wirkt sich somit ähnlich stark aus wie die Einführung einer Aminogruppe (94: $\Delta\delta = 8.2$ ppm).

Die ^{13}C -NMR-Signale der beiden Butylgruppen wurden jeweils analog den Dioxastannolen 118d¹⁴⁶ zugeordnet.

IR-Spektren

Die estersubstituierten Cyclopentadioxastannole 117a und b zeigen starke Banden der C=O-Valenzschwingung bei 1697 bzw. 1685 cm^{-1} ; trotz der guten Donorwirkung des Zinnkomplexes findet somit im Vergleich zu 40a und b nur eine Verschiebung um

5 - 10 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen statt, was durch eine Verdrillung der Estergruppen gegenüber der Ebene des Cyclopentadienringes aufgrund sterischer Wechselwirkung erklärt werden kann. Diese Störung fällt beim cyansubstituierten Komplex 117c weg. Tatsächlich wird die Cyanbande im Vergleich zu 49 um 23 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Ersetzt man die Hydroxylgruppe in 49 in 110 ($\text{A}=\text{CN}$) durch eine Methoxygruppe, so beträgt die Verschiebung 9 cm^{-1} , beim Einführen einer Aminogruppe (94) 39 cm^{-1} . Dies bestätigt, ebenso wie die ^1H - und ^{13}C -Spektren, daß die Donorwirkung des Dibutylzinnoxysterests zwischen der einer Methoxy- und einer Aminogruppe liegt.

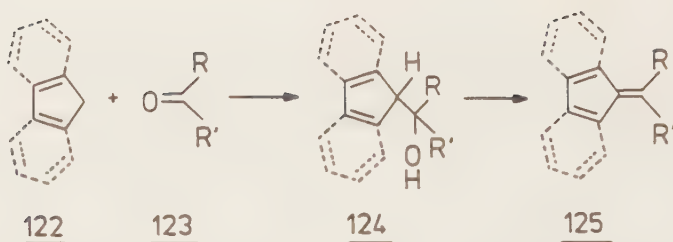
Die starken Banden im Bereich von 1060 - 1100 cm^{-1} können der asymmetrischen Streckschwingung der Sn-O-Bindung zugeordnet werden¹⁴⁷. Die schwachen Resonanzen der symmetrischen Streck-schwingung bei ca. 460 cm^{-1} wird, außer bei 117a, von intensi-veren Banden überdeckt.

2. Fulvene

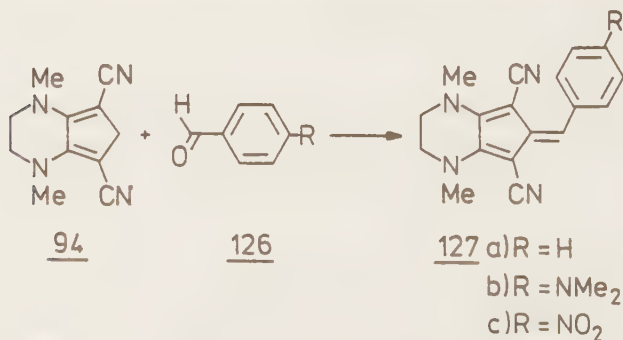
2.1 Arylfulvene

2.1.1 Literaturübersicht

Für die Synthese von Aryl- und Alkyl-Fulvenen werden eine Viel-zahl von Wegen beschritten. Die älteste und am häufigsten angewendete Methode besteht in der Umsetzung eines substituier-ten Cyclopentadiens 122 oder seiner Benzoanalogen Inden und Fluoren mit einer Carbonylverbindung 123 und Base²¹. Hierbei erfolgt eine Knoevenagel-Kondensation des Cyclopentadienyl-anions zum oft isolierbaren Alkohol 124, aus dem das Fulven 125 unter Wasserabspaltung gebildet wird.

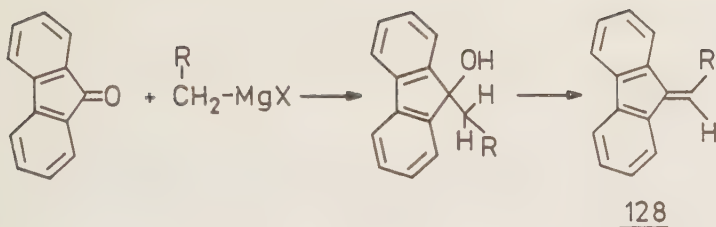


Welche Base dabei Verwendung findet, hängt vom Edukt 122 ab. Für das sehr reaktive Cyclopentadien genügen bereits Lösungen von Alkalien^{147a} oder sekundären Aminen^{147b}, während man zur Kondensation von Fluoren Alkoholate oder Alkylolithiumverbindungen^{147c} benötigt, um eine ausreichende Konzentration des Cyclopentadienylanions zu erhalten. Am besten reagieren Aldehyde 123 ($\text{R}' = \text{H}$), wobei geradkettige aliphatische Aldehyde durch Aldolkondensation mit sich selbst zur Verharzung führen¹⁴⁸. Dieses Problem kann beim Einsatz von substituierten Benzaldehyden²⁵ 126 nicht auftreten. Diese sind so reaktiv, daß Geßner¹⁰⁶ bereits durch Erhitzen des Reaktionsgemisches mit katalytischen Mengen Piperidin die Kondensation zu 127 erhielt.



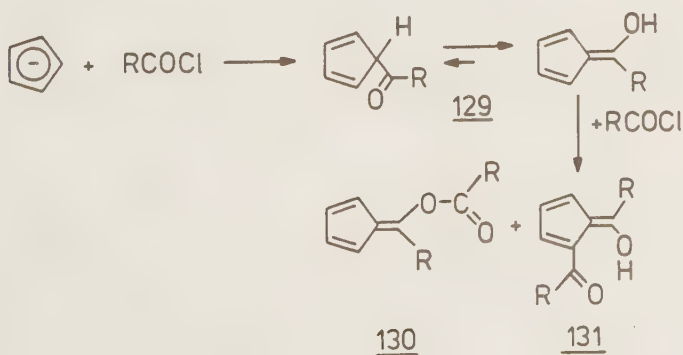
Die Reaktion mit Ketonen tritt wesentlich schlechter ein, wobei auch sterische Gründe von Bedeutung sein dürften¹⁴⁹.

Eine weiterer Weg zu Fulvenen führt über die Umsetzung von Cyclopentadienonen mit Grignard Verbindungen¹⁵⁰. Er wird vor allem bei der Synthese drei- und vierfach arylierter Pentafulvene oder Fluorenylfulvene 128 angewendet.



128 kann auch durch die Wittig-Reaktion von Fluorenon mit Triphenylalkylphosphoniumsalzen mit Kalium-tert-butylalkoholat als Base erhalten werden¹⁵¹.

Zu Derivaten des 6-hydroxysubstituierten Fulvens 129 gelangt man durch Acylierung des Cyclopentadienylanions¹⁵². 129 kann dabei nicht isoliert werden, es erfolgt mit einem Überschuß von Säurechlorid die Weiterreaktion unter O-Acylierung zu 130 und C-Acylierung zu 131.

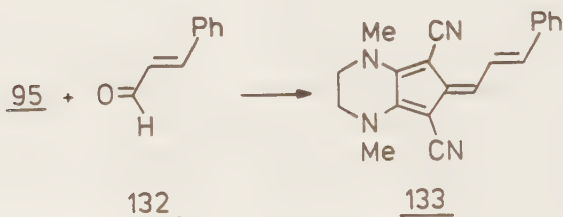


2.1.2 Synthese von 6-Aryl-Fulvenen

2.1.2.1 Kondensation von 95 mit Aldehyden

Wie Geßner¹⁰⁶ zeigte, ist es leicht möglich das Dicyancyclopentapyrazin 95 mit substituierten Benzaldehyden zu kondensieren. Diese Methode sollte auf vinyloge und phenyloge Aldehyde ausgedehnt werden.

Erhitzt man 95 mit Zimtaldehyd 132 in Gegenwart von Piperidin und Eisessig in Benzol, so erhält man 133 nach 15-stündigem Erhitzen in Form orangeroter Nadeln in 32% Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20).



Ebenso kondensieren zwei Moleküle 95 mit Terephthalaldehyd 134 beim Erhitzen am Wasserabscheider zu dem doppelten Fulven 135. Dieses kann in 68% Ausbeute als orangerotes Pulver isoliert werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 20).

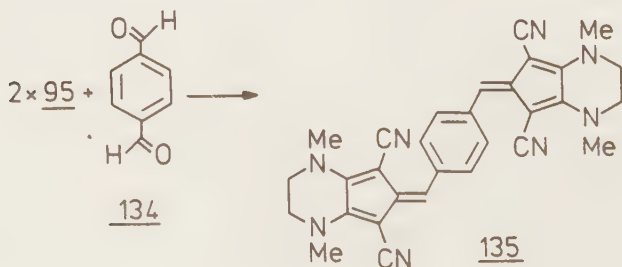


Tabelle 20: Spektroskopische Daten von 133 und 135

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
133	3.22 s 3H NMe 3.28 s 3H NMe 3.35 s 4H H-2,3 6.50 d $J = 12$ Hz 1H H-8 6.65 d $J = 14$ Hz 1H H-10 7.10 - 7.46 m 5H ArH 8.15 dd $J^1 = 12$ Hz $J^2 = 14$ Hz 1H H-9 (CDCl_3)	2186 s 1620 m 1591 s 1572 s 1419 s 1362 s	232 (4.42) 254s (4.14) 264s (4.04) 285s (4.13) 296 (4.20) 390s (4.47) 412 (4.72) 437 (4.79) (CH_2Cl_2)
135	3.13 s 12H NMe 3.25 s 8H H-2,3 6.53 s 2H H-7 7.53 mc 2H ArH 7.78 mc 2H ArH ($[\text{D}_6]-\text{DMSO}$)	2190 s 1628 m 1598 s 1583 s 1419 s 1362 s	265 (4.00) 305 (3.72) 508 (4.80) (DMSO)
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] in CDCl_3		
133	39.53 q NMe 39.77 q NMe 48.46 t C-2,3 49.07 t C-2,3 72.33 s C-5,7 78.30 s C-5,7 116.98 s CN 119.82 s CN		

Fortsetzung von Tabelle 20:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm] in CDCl_3	
133	123.31 dd C-10	135.39 s C-11
	123.85 dd C-8	136.00 dd C-9
	126.76 d C-12,16	137.27 s C-6
	128.03 d C-14	146.45 s C-4a,7a
	128.73 d C-13,15	149.69 s C-4a,7a

Durch Kondensation von 95 mit p-Hydroxy- (136a), o-Hydroxy- (136b) und o-Methoxybenzaldehyd (136c) wurden die 6-Arylfulvene 137 erhalten (spektroskopische Daten siehe Tabelle 21). Diese sind besonders in Hinblick auf mögliche photo-, thermo- oder halochrome Effekte von Interesse.

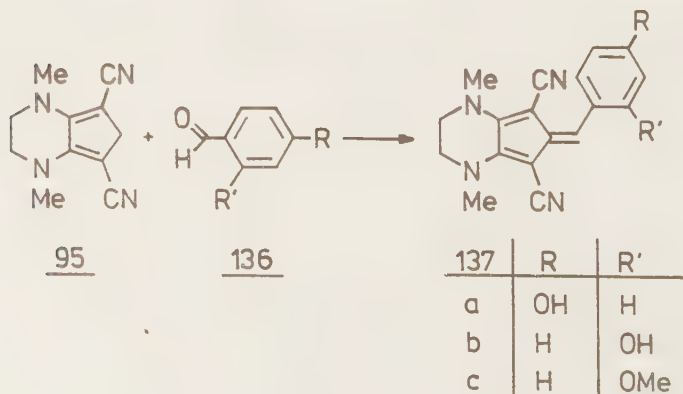
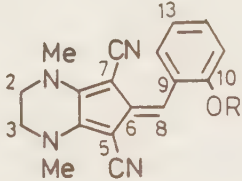


Tabelle 21: Spektroskopische Daten von 137a-c

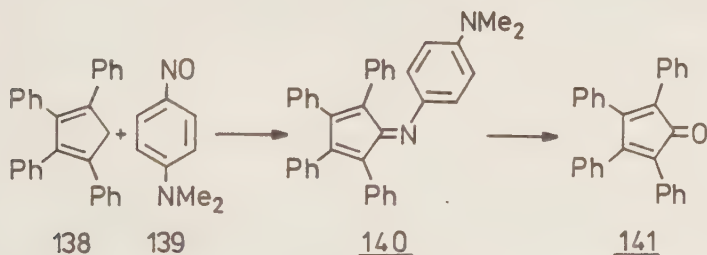
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
137a	3.25 s 3H NMe 3.29 s 3H NMe 3.39 s 4H H-2,3 6.50 s 1H H-8 6.67 d 2H ArH 7.20 d 2H ArH 9.50 s 1H OH	3371 m 2189 s 1625 m 1589 s 1510 s 1420 s 1363 s	284s (3.95); 408 (4.47); [DMSO] 228, 307, 327, 465 [1M NaOMe; qual.]
137b	3.23 s 3H NMe 3.29 s 3H NMe 3.39 s 4H H-2,3 6.60 s 1H H-8 6.67 - 7.25 m 4H ArH 9.50 s 1H OH	3371 m 2189 s 1625 m 1591 s 1363 s	219 (4.56); 262s (4.06); 325s (3.85); 389 (4.40); [MeOH] 230 (4.53); 310s (3.85); 326s (3.90); 362 (4.12); 453 (4.28); [1M NaOMe]
137c	3.24 s 3H NMe 3.27 s 3H NMe 3.41 s 4H H-2,3 3.77 s 3H OMe 6.53 s 1H H-8 6.88 mc 2H ArH 7.24 mc 2H ArH	2189 s 1628 m 1590 s 1419 m 1363 s	260 (4.08); 392 (4.46); [DMSO]

Fortsetzung von Tabelle 21:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) bei 80 °C δ [ppm]			
137b	36.68	q	NMe	
	38.87	q	NMe	
	49.69	t	C-2,3	
	47.49	t	C-2,3	
	71.34	s	C-5,7	
	76.49	s	C-5,7	
	114.62	d	C-11	
	116.78	d	C-13	
	116.78	s	CN	
	117.41	s	CN	
	117.80	d	C-8	
	122.17	s	C-9	
	128.57	d	C-14	
				132.12 d C-12
				134.59 s C-6
				146.85 s C-4a,7a
				151.41 s C-4a,7a
				155.25 s C-10
137c	47.40	t	C-2,3	119.07 d C-10
	48.20	t	C-2,3	123.56 s C-11
	55.03	q	OMe	128.68 d C-12
	71.10	s	C-5,7	131.86 d C-12
	75.94	s	C-5,7	135.12 s C-6
	110.26	d	C-11	146.95 s C-4a,7a
	115.67	d	C-13	151.31 s C-4a,7a
	116.67	s	CN	156.87 s C-10
	117.06	s	CN	
Die Signale der NMe-Gruppen sind vom Lösungsmittel verdeckt.				

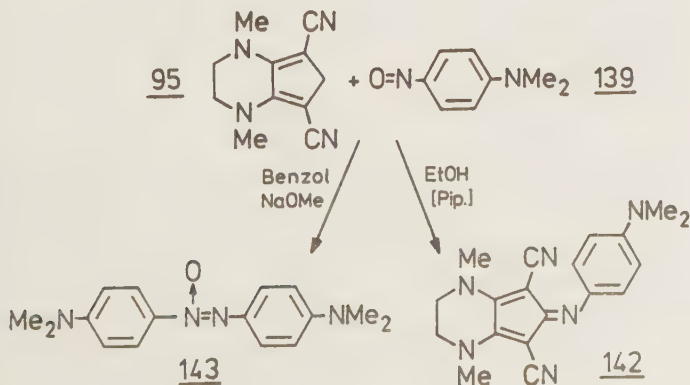
2.1.2.2 Synthese von 6-Aza-Arylfulvenen

Ziegler und Schnell¹⁵³ zeigten, daß es möglich ist, Tetraaryl-cyclopentadiene **138** mit p-Nitrosodimethylanilin (**139**) zum Cyclopentadienimin **140** zu kondensieren. Durch Hydrolyse von **140** gelangten sie zum Tetracyclon (**141**).



Später wurde diese Reaktion auch für die Synthese von Triaryl-cyclopentadienonen¹⁵⁴ und von Indenonen¹⁵⁵ herangezogen. Cyclopentadienimine mit weniger Substituenten neigen zur Dimerisierung. Charakteristisch für alle 6-Azafulvene ist ihre tiefrote bis violette Farbe.

Setzt man **95** mit p-Nitrosodimethylanilin (**139**) in Benzol mit Natriumethanolat als Base um^{154b}, so erhält man einen braunen Festkörper mit Schmelzpunkt 243 °C. Hierbei handelt es sich nicht um das Cyclopentadienimin **142**, sondern um das Azoxybenzol **143**, wie durch Massenspektrum und Elementaranalyse bewiesen werden konnte.

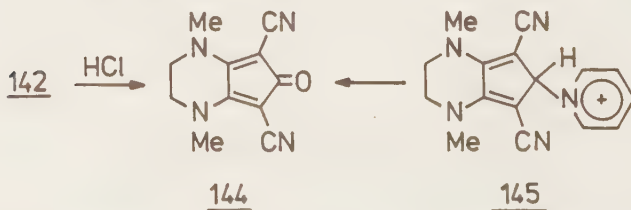


143 wird 1875 von Schraube¹⁵⁶ erstmals erwähnt. Er erhielt es durch Erhitzen von Nitrosodimethylanilin in einer ethanolischen Kaliumhydroxidlösung. Führt man die Kondensation von 95 in Ethanol mit katalytischen Mengen Piperidin durch, so erhält man das Cyclopentadienimin 142 in 54% Ausbeute in Form schwarzer Nadeln mit grün-metallischem Glanz. In Lösung ist 142 tiefrot (spektroskopische Daten siehe Tabelle 22).

Tabelle 22: Spektroskopische Daten von 142

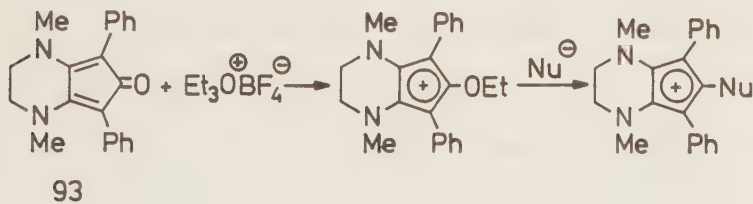
¹ H-NMR δ [ppm] (CDCl ₃ /[D ₆]-DMSO)	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
2.90 s 6H ArNMe ₂	2193 s	237 (4.42)
3.34 s 3H NMe	1654 m	271s (4.03)
3.38 s 3H NMe	1643 m	312 (4.33)
3.49 s 4H H-2,3	1510 m	330 (4.46)
6.65 mc 4H ArH		346 (4.37)
		526 (3.86)

Hydrolysiert man das Azafulven 142 mit konzentrierter Salzsäure, so gelangt man zum Cyclopentadienon 144.

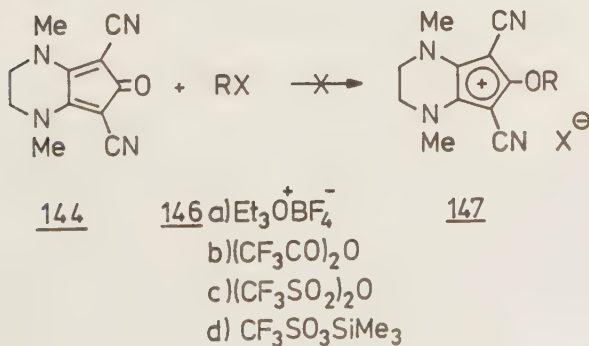


Dieses wurde von Geßner¹⁰⁶ als Zersetzungsprodukt des Pyridiniosalzes 145 erhalten. 144 konnte auch in einer Eintopfreaktion nach Umkristallisieren mit 65% Ausbeute in Form orange-roter Nadeln erhalten werden.

Glöckner¹¹² zeigte, daß donor-acceptor-substituierte Cyclopentadienone wie 93 am Sauerstoff alkyliert und anschließend durch Nucleophile substituiert werden können.

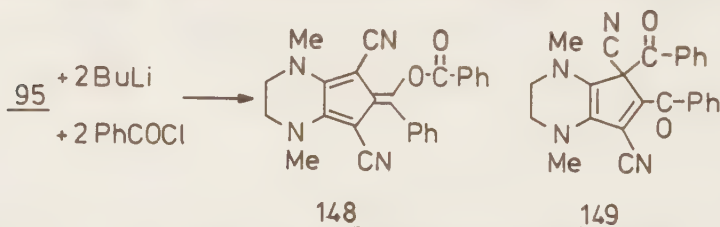


Analoge Umsetzungen wurden mit 144 durchgeführt; O-Alkylierung oder O-Acylierung konnte jedoch weder durch Umsetzung mit Triethyl- bzw. Trimethyloxoniumtetrafluoroborat¹⁵⁶ (146a), noch mit Trifluoressigsäureanhydrid¹⁵⁷ (146b), Triflatanhydrid¹⁵⁸ (146c) oder Trimethylsilyltriflat¹⁵⁹ (146d) erzielt werden. Obwohl 144 keine C=O-Valenzschwingung oberhalb 1630 cm^{-1} aufweist und damit bereits großen C-O-Einfachbindungscharakter besitzt, wurde in allen Ansätzen das Edukt unverändert isoliert. Ein Grund hierfür ist wohl dessen Schwerlöslichkeit.



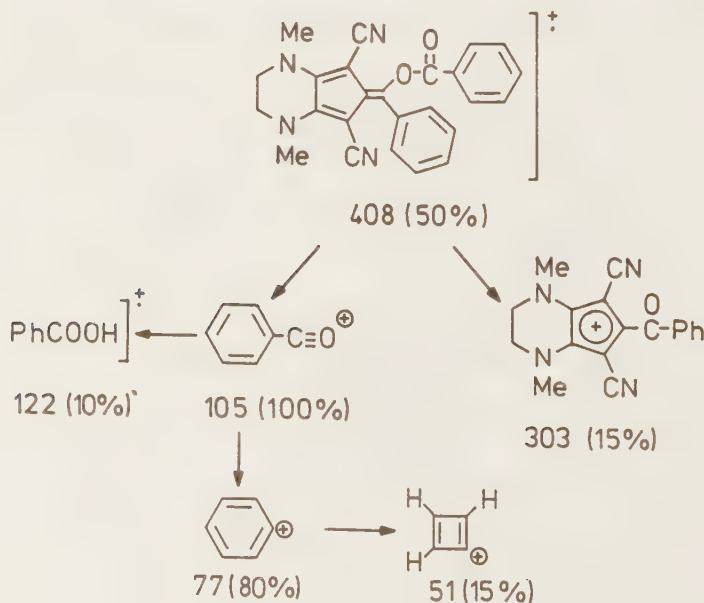
2.1.2.3 Synthese von 6-Hydroxy-6-aryl-fulvenen

Setzt man, analog zum Vorgehen Hafners¹⁶⁰, das Anion des Dicyanocyclopentapyrazins 94 mit Benzoylchlorid um, so erfolgt zweifache Acylierung. Man erhält 143 als gelbes Kristallpulver in 65% Ausbeute (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23).



Daß die zweite Benzoylierung am Sauerstoff erfolgt (148) und nicht am Kohlenstoff (149), beweist neben den NMR-Spektren auch das Massenspektrum von 148 (Abbildung 5), das ein für Benzoesäureester typisches Zerfallsmuster aufweist.

Abbildung 5: Massenspektrum von 148



Einen weiteren Strukturbeweis liefert die Synthese von 150 durch Umsetzung des Anions von 94 mit o-Fluorbenzoylchlorid 151 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 23).

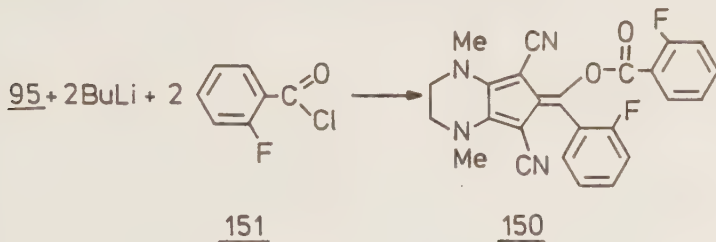
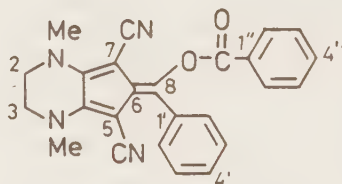


Tabelle 23: Spektroskopische Daten von 148 und 150

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] (lg ϵ)
148	3.28 s 6H NMe 3.31 s 4H H-2,3 7.40 mc 8H ArH 8.08 mc 2H ArH	2191 s 1735 s 1587 s 1366 s 1243 s	233 (4.54) 264s (4.23) 378 (4.46)
150	3.25 s 3H NMe 3.27 s 3H NMe 3.30 s 4H H-2,3 6.93 - 7.60 m 7H ArH 8.00 mc 1H ArH	2192 s 1745 m 1594 s 1366 s 1288 m 1277 m	225 (4.51) 262s (4.05) 350s (4.32) 368 (4.48)

Fortsetzung von Tabelle 23:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	
148	39.80	q NMe
	39.95	q NMe
	49.01	t C-2,3
	73.81	s C-5,7
	74.21	s C-5,7
	116.98	s CN
	118.19	s CN
	126.64	s C-6
	127.85	d C-2'
	128.36	d C-2'
	129.12	s C-8
	129.82	d C-4'
	130.45	d C-3',3"
	130.55	d C-3',3"
	133.48	d C-4"
	133.91	s C-1"
	141.96	s C-1'
	148.93	s C-4,9
	150.08	s C-4,9
	165.20	s C=O



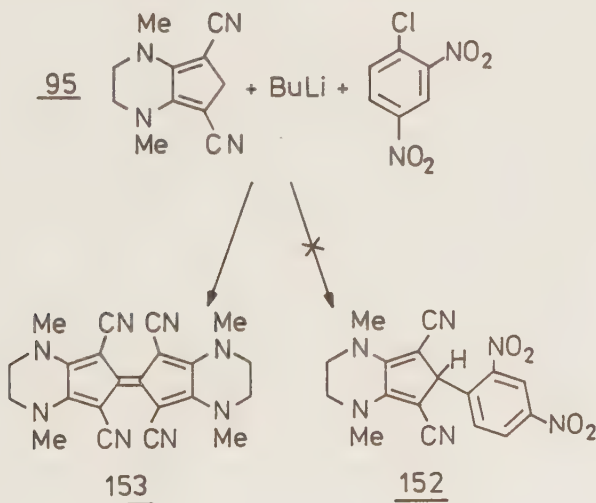
Verb.	$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]
150	- 112.50
	- 116.19

Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum von 150 zeigt zwei Signale bei -112.50 und -116.19 ppm (bezogen auf CFCl_3). Ein Vergleich mit o-Fluorbenzoesäure¹⁶¹ (δ = -108.4 ppm) zeigt, daß die erste Resonanz vom o-Fluorbenzoesäureteil stammt. Das Signal bei -116.19 ppm liegt im Bereich unsubstituierter oder alkylsubstituierter Aromaten (Fluorbenzol: δ = -113.27 ppm; p-Fluortoluol: δ = -118.47 ppm). Somit scheidet die Struktur 149 aus.

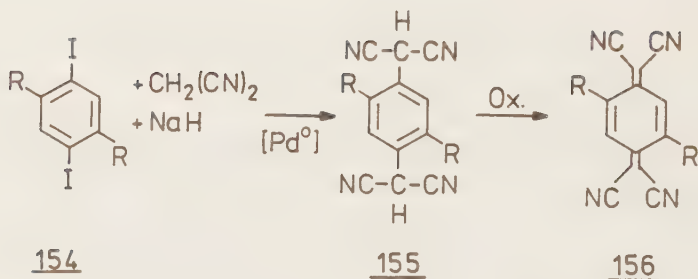
2.1.2.4 Weitere Versuche zur Synthese von Arylfulvenen

Da die Acylierung der donor-acceptor-substituierten Cyclopentadienylanionen einfach und in guten Ausbeuten durchzuführen ist, wurde auch ihre Arylierung versucht.

Setzt man 95 bei tiefer Temperatur mit n-Butyllithium und anschließend mit einer Lösung von 2,4-Dinitrochlorbenzol (151) um, so erfolgt nicht die Reaktion zu 152, sondern das Cyclopentadienylanion wird oxidativ dimerisiert. Man erhält praktisch quantitativ das bereits von Geßner⁷⁴ synthetisierte tiefviolette Fulvalen 153.

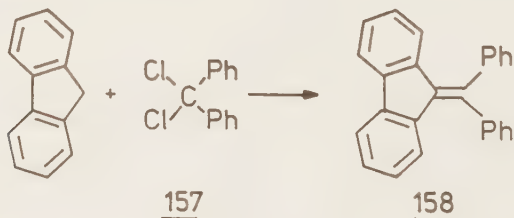


Eine mildere Methode zur Arylierung wurde von Takahashi für die Synthese von Arylmalodinitrilen angewendet¹⁶². Erhitzt man Iodbenzole 154 mit dem Natriumsalz von Malononitril in Anwesenheit einer katalytischen Menge eines Palladiumphosphinkomplexes, so erhält man in guten bis sehr guten Ausbeuten die Arylmalodinitrile 155, die als Vorstufen für die Synthese substituierter TCNQ's 156 dienen.



Setzt man unter diesen Bedingungen das Cyclopentadien 95 mit Jodbenzol um, so erfolgt nicht Arylierung, sondern es entsteht elementares Palladium und das violette Oxidationsprodukt 153.

6,6-Disubstituierte Fulvene konnten aus 95 durch Knoevenagel-Kondensation mit Ketonen (Aceton, Benzophenon) nicht erhalten werden. Kaufmann¹⁶³ gelang die Synthese des Diphenylfluorens 157 durch Umsetzung von Fluoren mit Dichlordiphenylmethan (158) in der Schmelze.



Setzt man analog dazu 95 mit 159 um, so tritt bis ca. 100 °C keine Reaktion ein, dann erfolgt rasche Zersetzung. Auch in Anwesenheit von Basen wie Diisopropylethylamin tritt keine Kondensation ein.

2.1.3 Spektroskopische Daten der Arylfulvene

2.1.3.1 IR-Spektren

Im IR-Spektrum fällt auf, daß die Cyanbande der Arylfulvene immer im Bereich von $2186\text{--}2193\text{ cm}^{-1}$ erscheint, unabhängig davon, ob die Benzolreste Donorsubstituenten tragen oder nicht. Ursache hierfür ist die Verdrillung des Arylrestes an der exocyclischen Doppelbindung und die damit stark abgeschwächte mesomere Wechselwirkung zwischen Arylsystem und Fulven²⁵. Auf den Cyclopentadienteil wirken also vor allem induktive Effekte. Dies sieht man deutlich bei der Substitution der exo-ständigen Methylengruppe in 127a durch Stickstoff (142). Durch Einführung des Acceptors verringert sich die Elektronendichte im Fulventeil und die Cyanbande wird um 7 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben. Der +M-Effekt der Dimethylaminogruppe kann sich wegen der Verdrillung des Systems nicht auswirken.

Bei 148 und 150 treten starke Banden der C=O-Valenzschwingung bei 1735 bzw. 1745 cm^{-1} auf, die für das Vorliegen der Ester-einheit sprechen und damit Struktur 149 ausschließen. Die C=O-Bande eines Ketons würde bei $1680\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ erscheinen. 150 zeigt zusätzlich starke Banden der C-F-Schwingung bei 1277 und 1288 cm^{-1} .

2.1.3.2 UV/Vis-Spektren

Donor-acceptor-substituierte Fulvene zeigen ebenso wie die unsubstituierten 6-Arylfulvene drei Banden im Elektronenspektrum^{1,25}. Die längstwellige Absorption bei ca. 400 nm besitzt nur geringe Intensität ($\lg \epsilon = 2.5$) und ist daher oft verdeckt oder erscheint als Schulter der wesentlich intensiveren Banden bei $230\text{--}250$ bzw. $300\text{--}400\text{ nm}$. Nach FFP-Berechnungen ist die letztgenannte Absorption dem HOMO-LUMO-Übergang des

Fulvens zuzuordnen; deshalb soll ihre Substituentenabhängigkeit näher untersucht werden.

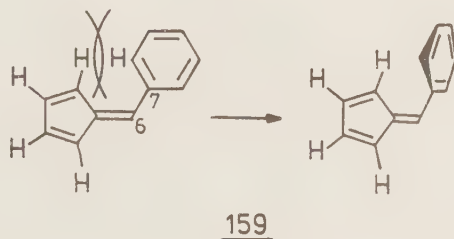
Vergleicht man das Elektronenspektrum des 6-Phenylfulvens 127a mit dem seines Vinylogen 133 und dem doppelten Fulven 135, so fällt die stark bathochrome Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums auf. Der Grund hierfür ist, wie die HMO-Berechnung (Tabelle 24) zeigt, die Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes.

Tabelle 24: UV-Daten und HOMO-LUMO-Abstände (nach HMO)
von 127a, 133 und 135

	127a	133	135
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} [\beta]$	0.7964	0.7464	0.6180
$\Delta \Delta E [\beta]$	= 0	0.0500	0.1784
$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$	378	437	508
$E_A [\text{cm}^{-1}]$	26 455	22 883	19 685
$\Delta E_A [\text{cm}^{-1}]$	= 0	3 572	6 770
$\Delta E = E_{\text{HOMO-LUMO}}(127a) - E_{\text{HOMO-LUMO}}(X)$ $E_A = \text{optische Anregungsenergie}$ $\Delta E_A = E_A(127a) - E_A(X);$			

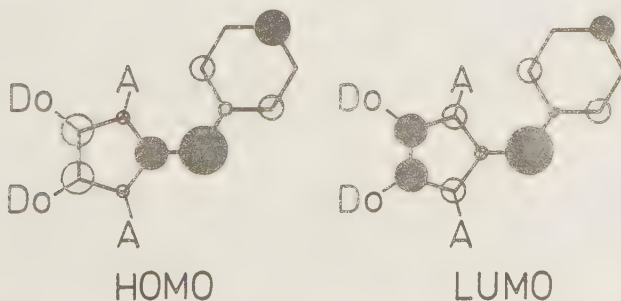
Man erkennt, daß bei 135 der HOMO-LUMO-Abstand um 0.1784 β kleiner ist als bei 127a und daher die Anregungsenergie E_A um 6770 cm^{-1} sinkt. Bei 133 ändert sich der energetische Abstand der Grenzorbitale um weniger als ein Drittel dieses Wertes (0.0500 β), die Anregungsenergie verringert sich aber um mehr als 50 %. das Absorptionsmaximum wird also unverhältnismäßig stark bathochrom verschoben. Ursache hierfür sind sterische Wechselwirkungen. Bereits im unsubstituierten Arylfulven 159

findet starke Abstoßung zwischen dem Proton in 1-Stellung am Cyclopentadienring und dem ortho-ständigen des Arylkerns statt, die eine Verdrillung der Bindung zwischen C-6 und C-7 um ca. 30° bewirkt²⁵.



Betrachtet man die Grenzorbitale (Abbildung 6), so sieht man, daß im HOMO Antibindung zwischen C-6 und C-7 herrscht. Durch Verdrillung wird die antibindende Wechselwirkung verringert¹⁶⁴ und das HOMO wird energetisch abgesenkt. Im LUMO besteht eine schwache Bindung zwischen C-6 und C-7, die durch ein Herausdrehen des Benzolrings aus der Ebene des Fulvens geschwächt wird. Dadurch wird das LUMO energetisch angehoben. Jede Verdrillung äußert sich also in einer Vergrößerung des für ein planares System berechneten HOMO-LUMO-Abstandes.

Abbildung 6: Grenzorbitale des 6-Phenylfulvens 159 nach HMO



geht man von 127a zum Vinylogen 133 über, so fällt diese sterische Wechselwirkung zwischen Fulven- und Arylteil weg und man erhält optimale Konjugation, die zu einer bathochromen Verschiebung um 60 nm führt, während nach den Inkrement-Regeln¹⁶⁵ nur ca. 30 nm zu erwarten wären. Beim doppelten Fulven 135 bleibt die Verdrillung der beiden Fulvensysteme gegenüber dem Benzolring wie im Monomeren 127a erhalten, die bathochrome Verschiebung hat daher den theoretischen Betrag.

Das HMO-Schema in Abbildung 6 trägt auch zum Verständnis der Auswirkung von Substituenten am Benzolkern auf das Elektronenspektrum von Arylfulvenen bei. Der Benzolring besitzt in para-Stellung zum Fulven einen großen Koeffizienten im HOMO. Das Einführen eines Donors an diese Stelle führt daher zu einer starken Anhebung des HOMOs. Der Koeffizient des LUMOs ist an dieser Stelle kleiner, es wird durch den Donor daher weniger stark angehoben. Beide Effekte zusammen bewirken eine Verkleinerung des HOMO-LUMO-Abstandes, was eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums erwarten läßt, die im Falle der Hydroxylgruppe (137a) 31 nm beträgt. In ortho-Stellung unterscheiden sich die Koeffizienten kaum, so daß die Maxima bei 137b und c nur um 12 bzw. 15 nm zu größeren Wellenlängen verschoben sind. Zusätzlich können bei ortho-Substitution auch sterische Faktoren die Konjugation und damit den +M-Effekt des Donors verringern.

Führt man die Messung der Elektronenspektren in 1 M Natrium-methanolatlösung durch, so werden in 137a und b die Hydroxylgruppen deprotoniert. Die entstandenen Phenolatreste sind wesentlich stärkere Donoren als Phenole, was zu einer starken Rotverschiebung der Extinktionsmaxima um 88 bzw. 76 nm im Vergleich zu 127a führt. Diese pH-Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums bezeichnet man als Halochromie¹⁶⁶. Anhand der UV/Vis-Spektren (Tabelle 25) ergibt sich für die Donorstärke der Reste R in Arylfulvenen folgende Abstufung:



Tabelle 25: Absorptionsmaxima von Arylfulvenen

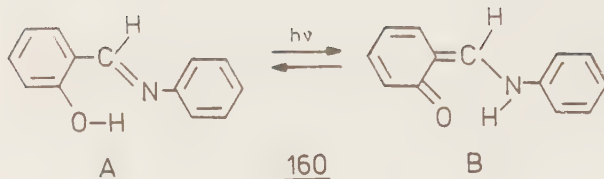
Verb.	R	R'	$\lambda_{\max}$ [nm]
127a ¹⁰⁶	H	H	377 (4.49)
137b	OH	H	389 (4.40)
137c	OMe	H	392 (4.40)
137a	H	OH	408 (4.47)
127b ¹⁰⁶	H	NMe ₂	449 (4.47)
137b	O ⁻	H	453 (4.28)
137a	H	O ⁻	465 (--)

Trotz der Verdrillung des Benzolringes wirken sich seine Donorsubstituenten also stark auf das Fulvensystem aus.

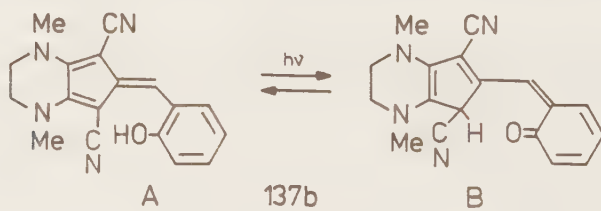
Ebenso lässt sich mit Abbildung 6 die stark bathochrome Verschiebung beim Austausch der semicyclischen Methylengruppe gegen ein Stickstoffatom erklären. Am Kohlenstoffatom 6 besitzt das LUMO einen größeren Koeffizienten als das HOMO. Durch Einführung des Acceptors wird somit das LUMO stärker abgesenkt und damit der HOMO-LUMO-Abstand verringert. Im Falle von 142/127a beträgt die bathochrome Verschiebung 149 nm.

Bei 148 und 150 bewirkt der Ersatz eines Protons durch die Benzoeesterreste praktisch keine Verschiebung, die Maxima liegen bei 378 bzw. 368 nm.

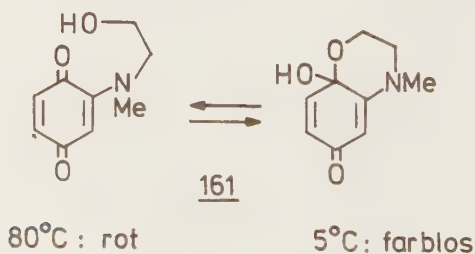
Von einer Vielzahl organischer Verbindungen ist bekannt, daß sie unter Einfluß von Licht oder Wärme reversibel ihre Farbe verändern. Diesen Vorgang bezeichnet man als Photo-¹⁶⁷ oder Thermochromie¹⁶⁸. Ein Beispiel für Moleküle, die Photochromie durch tautomere Umlagerungen aufweisen, sind Salicylaldehyd-anile¹⁶⁹ 160.



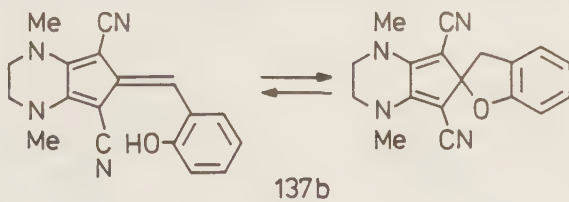
Bestrahlt man das blaßgelbe Imin 160A bei -75 bis -175 °C in unpolaren Lösungsmitteln mit UV-Licht, so bildet sich das rote chinoide Isomere 160B. Beim Erwärmen bildet sich 160A zurück. Eine analoge Reaktion könnte man auch von 137b erwarten.



Ebenso sind Verbindungen bekannt, die beim Abkühlen in farblose Spiroderivate übergehen, wie z.B. das Aminochinon¹⁷⁰ 161.



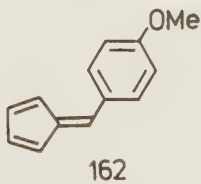
Eine ähnliche Reaktion ist auch bei 137b vorstellbar.



Derartige photo- und thermochrome Substanzen werden vor allem wegen ihrer Verwendbarkeit in optischen Speichern, als optische Schalter oder zum silberfreien Photographieren gesucht¹⁷¹. Zur Untersuchung des photo- und thermochromen Verhaltens von 137b wurden Lösungen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und -78 °C bestrahlt oder die Lösungen bis ca. 150 °C erhitzt. Es konnte aber in keinem Fall visuell eine Farbänderung festgestellt werden.

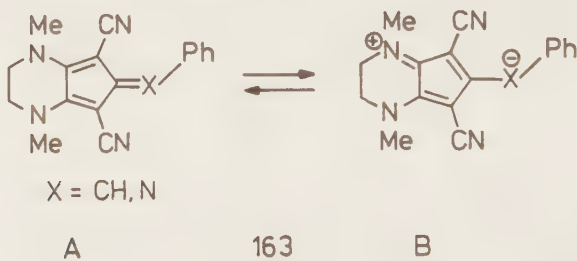
2.1.3.3 ¹H-NMR-Spektren

Das Signal der exocyclischen Methylengruppe liegt bei den donor-acceptor-substituierten Arylfulvenen 137 bei 6.50-6.60 ppm und ist damit aufgrund der Donorwirkung der Aminogruppen gegenüber den unsubstituierten Fulvenen¹⁷² 162 um 0.6 ppm zu höherem Feld verschoben.



Einen deutlichen Substituenteneinfluß weisen die Signale der N-Methylgruppen auf. Während sie bei den donorsubstituierten Fulvenen 137 bei 3.23-3.29 ppm erscheinen, sind sie beim Aza-

fulven 142 auf 3.34 und 3.38 ppm tieffeldverschoben. Dies spricht für einen höheren Anteil der polaren Struktur 163B bei 142.

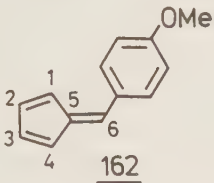
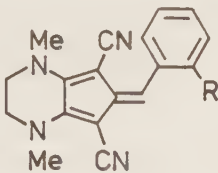


2.1.3.4 ^{13}C -NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektroskopie liefert gute Aussagen über die Ladungsverteilung in olefinischen oder aromatischen Molekülen, die ähnlich substituiert sind. Die chemischen Verschiebungen können hierbei mit den berechneten Ladungsdichten (Tabelle 26) korreliert werden¹⁷³.

Vergleicht man das unsubstituierte p-Methoxyphenylfulven 162 mit dem donor-acceptor-substituierten Fulven 137c, so fällt bei letzterem die ausgeprägte Alternanz der berechneten Ladungsdichten auf, die sich auch in den chemischen Verschiebungen widerspiegelt. Besonders stark wirkt sich der Donoreffekt der Aminogruppen auf die Enaminposition (C-1, C-4) aus, deren Signal um mehr als 50 ppm zu höherem Feld verschoben wird. Auch das dazu vinyloge C-6 erhält eine höhere Elektronendichte als bei 162. Die Hochfeldverschiebung beträgt hier 19 ppm. C-5 wird durch die Donoren wenig beeinflusst, sehr wohl aber C-2 und C-3. Bei Substitution des Protons durch die Aminogruppe wird durch die höhere Elektronegativität des Stickstoffs die π -Elektronendichte an C-2 und C-3 wesentlich verringert. Die HMO-Rechnung zeigt dies durch die große positive Partialladung (+0.1117), die ^{13}C -NMR-Signale sind um 17 ppm tieffeldverschoben.

Tabelle 26: π -Ladungsdichten (nach HMO) und ^{13}C -chemische Verschiebungen von 6-Arylfulvenen

 162			 137c R = OMe 127a R = H		
Zentrum	Ladungsd.	δ [ppm]	Ladungsd.	δ [ppm]	δ [ppm]
1, 4	-0.1191	119.8 127.4	-0.2111	71.10 75.94	73.39 79.12
2, 3	-0.1029	129.7 134.8	+0.1117	146.95 151.31	147.05 151.87
5	-0.0816	143.2	-0.0158	135.12	134.97
6	+0.2784	138.2	+0.1035	119.07	124.15

Ein Vergleich des o-Methoxyphenylfulvens 137c mit dem Phenylfulven 127a zeigt, daß durch die Donorsubstitution am Benzolring die Elektronendichte im Fulventeil trotz der Verdrillung des π -Systems erhöht wird, wie es auch Neuenschwander¹⁷² für 6-Arylfulvene fand. Außer dem Signal von C-5 sind alle ^{13}C -NMR-Resonanzen zu höherem Feld verschoben. Am größten ist dieser Effekt in 137c am Kohlenstoffatom C-6 ($\Delta\delta = 5.08$ ppm).

Verglichen mit 137b sind beim 6-benzoyloxy-substituierten Fulven 148 die Signale der N-Methyl- und N-Methylen-Gruppen um 1 bzw. 2 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dies beweist, daß der Benzoyloxy-Rest mehr Elektronenacceptor- als Donorcharakter aufweist.

2.1.3.5 Cyclovoltammetrie

Zur Bestimmung der Oxidations- und Reduktionspotentiale organischer Verbindungen eignet sich besonders die cyclische Voltammetrie¹⁷⁴. Die Messungen wurden in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat unter Argon durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente eine Platinelektrode, Bezugselektrode war Silber/Silberchlorid/3M Natriumchlorid. Die Konzentration der zu messenden Lösungen betrug ca. 10^{-3} M. Die absolute Meßgenauigkeit der Apparatur beträgt ca. ± 0.1 V (bezogen auf Literaturdaten von TTF), die Reproduzierbarkeit der Messungen ist besser als ± 0.02 V.

Maccoll¹⁷⁵ zeigte, daß die Reduktionspotentiale organischer Verbindungen in einem linearen Zusammenhang mit den Energiewerten des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) stehen. Gleiches gilt für die Oxidationspotentiale und die Lage der HOMOs^{176,177}. Ein Beispiel hierfür sind die Arylfulvene in Tabelle 27.

Tabelle 27: Energieeigenwerte der HOMOs und Oxidationspotentiale E_1^{ox} der Arylfulvene

Verb.	E_{HOMO} [β]	E_1^{ox} [V]	R	R'
127a	+0.4402	+1.07	H	H
137b	+0.3990	+0.97	H	OH
137c	"	+0.98	H	OMe
137a	+0.3933	+0.87	OH	H
133	+0.3591	+0.80	-	-

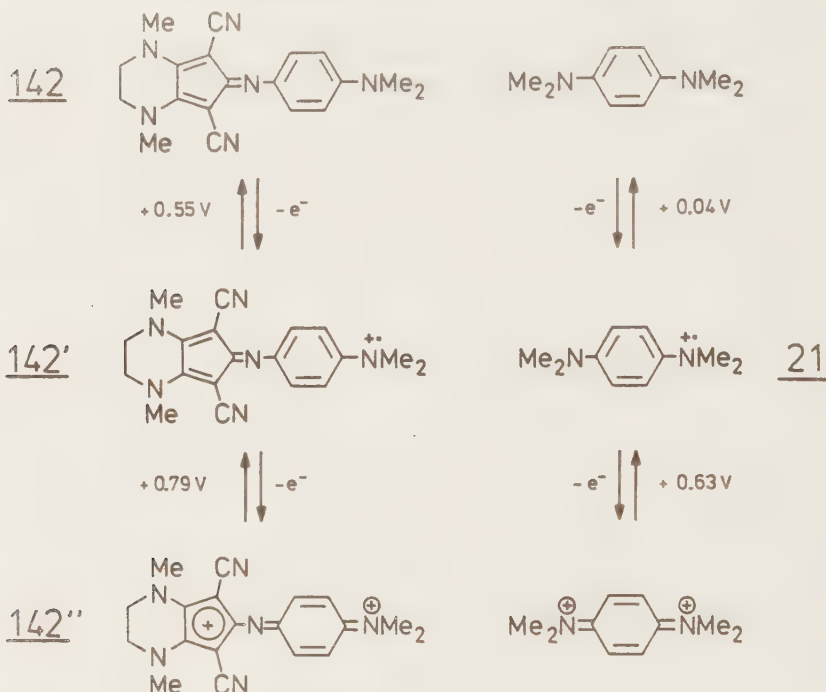
Alle angegebenen Elektronenübergänge sind irreversibel, d.h. die Radikalkationen haben nur eine geringe Lebensdauer und setzen sich rasch mit Lösungsmittelmolekülen um. Dieses Verhalten fand Schöller¹⁷⁸ auch bei einfachen Enaminen, deren Kationen in weniger als $2 \cdot 10^{-4}$ s weiterreagieren. Bei irreversiblen Prozessen hängt, im Gegensatz zu reversiblen Ladungsübergängen, die Lage der Maxima von der Geschwindigkeit v der Potentialänderung ab. Der exakte Wert kann durch Extrapolation der gemessenen Potentialwerte auf $v=0$ erhalten werden^{174c}.

In der Reihe der Arylfulvene 127a und 137 steigt die Energie des HOMOs mit wachsender Donorstärke (p-Hydroxy > o-Hydroxy), folglich sinkt das Oxidationspotential. Am niedrigsten ist es bei 133, da sich hier die positive Ladung über ein größeres π -System verteilen kann. Die Potentiale der aroyloxysubstituierten Fulvene 148 und 150 entsprechen dem des unsubstituierten Fulvens 127a und liegen bei +1.08 und +1.09 V.

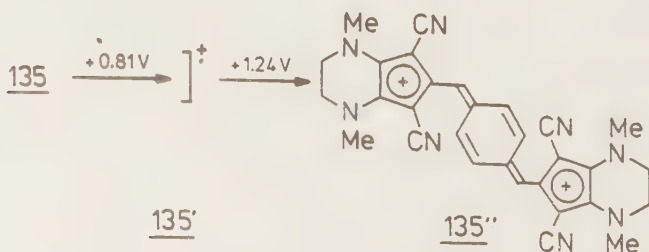
Im Gegensatz zu den Arylfulvenen weist das Azafulven 142 zwei reversible Einelektronenübergänge bei +0.55 und +0.79 V auf (Schema 1). Dies zeigt, daß das Radikalkation 142' und das Dikation 142'' genügend lange (einige Sekunden) existieren, um während der zweiten Hälfte des cyclovoltammetrischen Meßcyclus reduziert zu werden.

Die große Stabilität beruht, ebenso wie beim strukturverwandten Wurster'schen Kation 21, auf der Merostabilisierung des Radikalkations (siehe Einleitung). Ein quantitatives Maß für die thermodynamische Stabilität einer Radikalzwischenstufe ist die Semichinonbildungskonstante (K_{SEM})¹⁷⁹. Diese läßt sich nach der Formel $E_{ox/red}^{ox} = E_2^{ox} - E_1^{ox} = 0.059 \lg K_{SEM}$ aus der Differenz der Oxidationspotentiale des Radikalkations (E_1^{ox}) und des Dikations (E_2^{ox}) berechnen¹⁸⁰. Für 142 folgt $K_{SEM} = 1.2 \cdot 10^4$, das extrem stabile Radikalkation 21 weist $K_{SEM} = 1.0 \cdot 10^{10}$ auf.

Schema 1: Elektrochemische Oxidation von 142



Das doppelte Fulven 135 wird ebenfalls in zwei Stufen zum Chinodimethandikation 135'' oxidiert ($E_1^{\text{ox}} = +0.81$, $E_2^{\text{ox}} = +1.24\text{V}$). Hier sind jedoch beide Oxidationen irreversibel. E_1^{ox} liegt um 0.26 V niedriger als beim 6-Phenylfulven 127a, da sich die positive Ladung über ein größeres π -System verteilen kann. Die hohe thermodynamische Stabilität des Radikalkations 135' zeigt sich in der großen Semichinonbildungskonstante $K_{\text{SEM}} = 1.9 \cdot 10^7$.



2.1.4 Reaktionen der Arylfulvene

2.1.4.1 Charge-Transfer-Komplexe

Wie die CV-Daten zeigten, handelt es sich bei donor-acceptor-substituierten Arylfulvenen um relativ elektronenreiche Verbindungen. Diese können zwar, wie ihre hohen Oxidationspotentiale zeigen, nicht mit TCNQ zum Radikalkation oxidiert werden, es besteht aber die Möglichkeit zur Komplexbildung mit Elektronenacceptoren. Diese Reaktion wird schon lange bei der Charakterisierung aromatischer Kohlenwasserstoffe als CT-Komplexe mit Pikrinsäure angewendet¹⁰². Als besonders starker Acceptor hat sich dabei 2,4,7-Trinitrofluoren-9-on (TNF, 164) bewährt, das z.B. mit Aminen tieffarbige CT-Komplexe bildet¹⁸¹. Ein besonders guter Donor sollte 133 aufgrund des niedrigen Oxidationspotentials ($E^{\text{ox}} = +0.80 \text{ V}$) sein.

Beim Vereinigen der heißen Lösungen von 133 und 164 in Acetonitril bildet sich sofort ein dicker Niederschlag von 165 in Form dunkelbrauner, verfilzter Nadeln, die goldenen Oberflächenglanz aufweisen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 28).

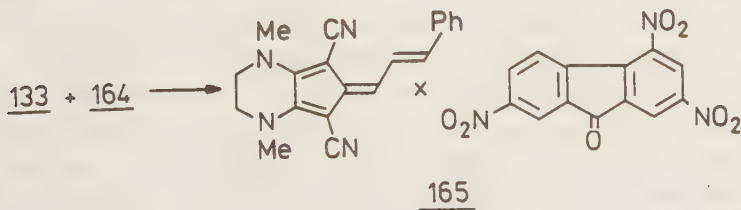


Tabelle 28: Spektroskopische Daten von 165

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]				IR (KBr) ν [cm^{-1}]	
3.18	s	3H	NMe	2187 m	1735 m
3.26	s	3H	NMe	1592 s	1619 m
3.38	s	4H	NCH_2	1419 m	1545 m
6.09	d	$J = 12 \text{ Hz}$	1H H-1	1363 s	1529 m
6.58	d	$J = 15 \text{ Hz}$	1H H-3		1344 s
7.20	s	5H	Ph	Donor	Acceptor
7.68	dd	$J_1 = 12 \text{ Hz}$ $J_2 = 15 \text{ Hz}$	1H H-2	CV: E[V] (CH_3CN) vs. Ag/Ag^+	
8.46	m	5H	ArH	-0.40 rev.	-0.63 rev.
				+0.88 irrev.	

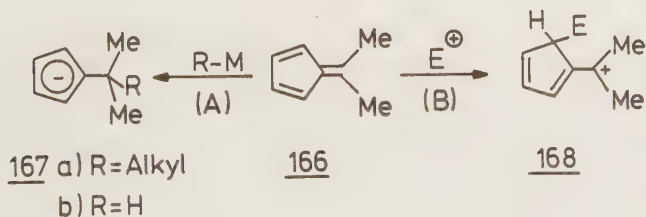
Beim Verdünnen der dunkelbraunen Lösung zerfällt der CT-Komplex in die Edukte 133 und 164, so daß kein Elektronenspektrum der CT-Bande erhalten werden konnte. Das IR-Spektrum besteht aus einer Überlagerung der Eduktspektren. Wesentliche Verschiebungen oder neue Banden treten nicht auf. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Signale des TNF nur als schlecht aufgelöstes breites Multiplett. Lechner¹⁸² konnte bei analogen TNF-Komplexen zeigen, daß diese Linienverbreiterung auf die Anwesenheit des paramagnetischen TNF-Radikalanions zurückzuführen ist. Auch die Signale von 133 werden dadurch verbreitert¹⁸³.

Das Cyclovoltammogramm von 165 zeigt in der Reduktionshälfte die beiden reversiblen Reduktionen des TNF zum Radikalanion und Dianion bei -0.40 und -0.63 V, an der gleichen Stelle wie im reinen TNF. Im Gegensatz dazu ist das Potential der Oxidation von 133 um +0.08 V auf +0.88 V verschoben. Dies zeigt, daß in 165 das Fulven durch Wechselwirkung mit TNF eine geringere Elektronendichte als in 133 aufweist und deshalb schwerer oxi-

dierbar ist. Falls ein merklicher Elektronenübergang zum TNF stattgefunden hätte, sollte der Komplex bei geeigneter Kristallpackung Halbleitereigenschaften besitzen. Eine Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit von 165 ergab einen Wert von $\sigma = 5.8 \cdot 10^{-16}$ S/cm, es handelt sich also um einen Isolator. TNF-Komplexe sind allerdings auch vor allem als Photoleiter¹⁸⁴ bekannt, da sie unter Lichteinwirkung Elektronen ins Leitfähigkeitsband anheben können. Die Photoleitfähigkeit von 165 wurde nicht untersucht.

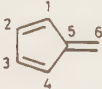
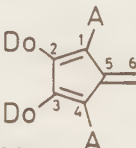
2.1.4.2 Protonierung

Von Aryl- oder Alkylfulvenen, wie z.B. 6,6-Dimethylfulven (166), werden vor allem Umsetzungen mit Nucleophilen beschrieben. So erfolgt mit Alkylolithiumverbindungen die nucleophile Addition in 6-Stellung (A); man erhält die substituierten Cyclopentadienylanionen 167. Ebenso reagieren Metallhydride¹⁸⁵ (z.B. LiAlH_4) zu 167b.



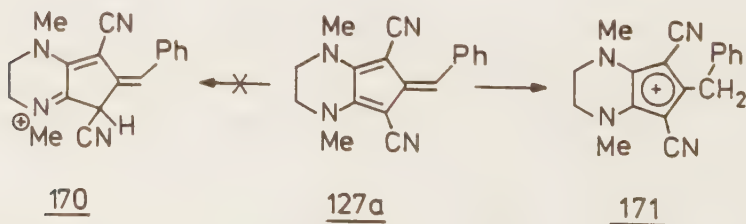
Bei Umsetzung mit Elektrophilen (B) gelangt man durch Addition an C-1 zu 168. Die Ursache hierfür zeigen HMO-Berechnungen auf, die die größte negative Ladungsdichte an C-1, die größte positive an C-6 vorhersagen (Tabelle 29).

Tabelle 29: π -Nettoladungen nach HMO

Zentrum		
	<u>1</u>	<u>169</u>
1,4	-0.0924	-0.2103
2,3	-0.0729	+0.1539
5	-0.0471	+0.0054
6	+0.3777	+0.0981

Durch die elektronenliefernde Wirkung des Donors an C-2,3 befindet sich bei 169 eine hohe negative Partialladung an C-1,4. An C-6 ist die positive Ladungsdichte gegenüber 1 stark verringert.

Behandelt man das Fulven 127a mit konzentrierten Mineralsäuren, so erfolgt die Protonierung nicht an C-1 (170), sondern man gelangt zum 4 π -Antiaromaten 171 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 30).



Ganz analog erfolgt die Protonierung des doppelten Fulvens 135 zum Dikation 172 (spektroskopische Daten siehe Tabelle 30). Beide Kationen wurden nur in Lösung untersucht.

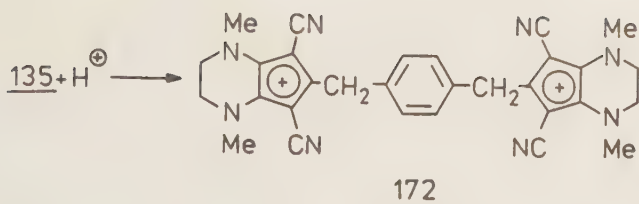


Tabelle 30: Spektroskopische Daten von 171 und 172

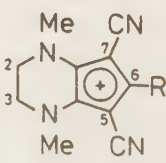
Verb.	1H -NMR (CF_3COOH) δ [ppm]	UV/Vis (H_2SO_4) λ_{max} [nm] ($lg \epsilon$)
171	3.89 s 6H NMe 4.14 s 2H CH_2Ph 4.28 s 4H C-2,3 7.34 s 5H Ph	223 (4.37); 268s (4.50); 274 (4.53); 404 (3.34); 696 (3.18);
172	3.91 s 12H NMe 4.18 s 4H CH_2Ar 4.28 s 8H C-2,3 7.44 s 4H Ar-H	223 (4.60); 268s (4.75); 273 (4.76); 406 (3.76); 550s (3.00); 696 (3.43);
Verb.	^{13}C -NMR (CF_3COOD) δ [ppm]	
171	40.75 dd C-8 $J(C,D) = 11.6$ Hz; 43.98 q NMe 51.37 t C-2,3 80.81 s C-5,7 113.31 s CN 130.52 d p-C-Ar 130.97 d o-C-Ar 131.18 d m-C-Ar 136.72 s C-4a,7a	 133.30 s ipso-C-Ar 199.12 s C-6

Fortsetzung von Tabelle 30:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CF_3COOD) δ [ppm]			
172	40.47	C-8	130.03	o-C-Ar
	44.22	NMe	132.50	ipso-C-Ar
	51.52	C-2,3	134.50	C-4a,7a
	80.90	C-5,7	198.67	C-6
	113.25	CN		
Aufgrund der schlechten Homogenität des Magnetfeldes konnte von 172 nur das ^1H -breitbandentkoppelte Spektrum aufgenommen werden.				

Ein Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten von 171 und 172 mit denjenigen des in 6-Stellung unsubstituierten Cyclopentadienylkations 33 (Tabelle 31) zeigt, daß beim Protonieren nicht 170 gebildet wird. Falls zuerst unter Ladungskontrolle¹⁸⁶ die Protonierung an C-5,6 eintritt, muß eine rasche Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Kation 171/172 erfolgt sein, in dem die Ladung gleichmäßig auf beide Donorgruppen verteilt ist.

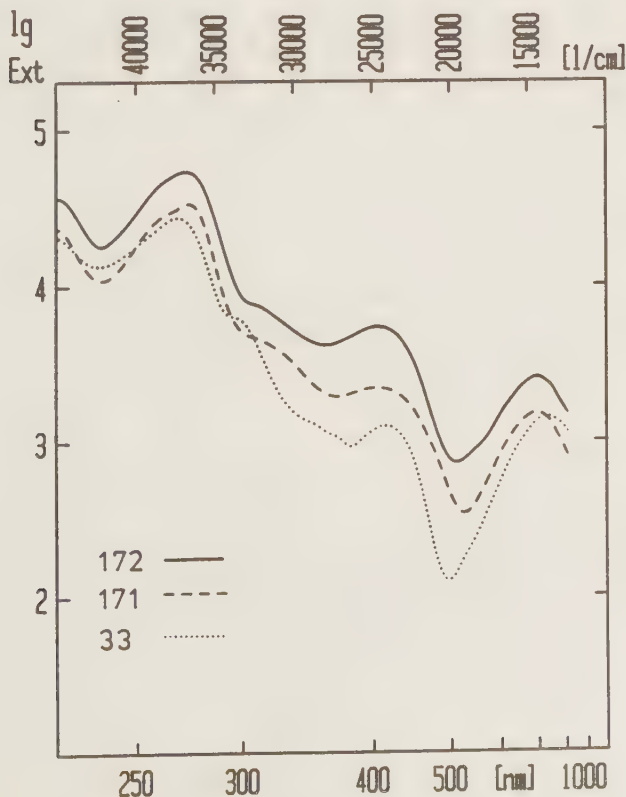
Tabelle 31: $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (δ [ppm]) von 33, 171 und 172

Zentrum	33	171	172	
NMe	44.65	43.98	44.22	
C-2,3	52.04	51.37	51.52	
C-5,7	80.90	80.81	80.90	
CN	115.90	113.31	113.25	
C-4a,7a	159.65	136.72	134.50	
C-6	181.64	199.12	198.67	

Die chemischen Verschiebungen in Tabelle 31 zeigen, daß der Benzylrest in 6-Stellung als guter Donor wirkt, da bei 171 und 172 gegenüber 33 alle Signale zu höherem Feld verschoben sind.

Diese Donorwirkung erkennt man auch am Elektronenspektrum. Hier ist das längstwellige Absorptionsmaximum von 171/172 im Vergleich zu dem von 33 um 34 nm hypsochrom verschoben, wie es beim Einbau eines Donors in 6-Stellung zu erwarten ist¹¹². Wie man in Abbildung 7 sieht, stimmen die Spektren in ihrer Bandenstruktur überein. Hierbei ist die Extinktion jeder Bande von 172 genau doppelt so groß wie die bei 171, was das Vorhandensein zweier Cyclopentadienylkationen pro Molekül beweist.

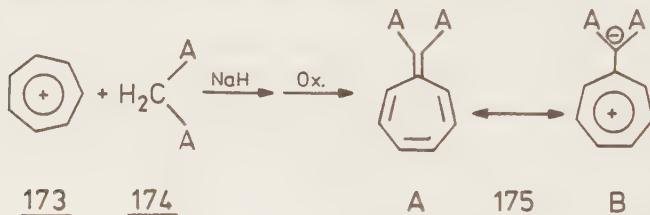
Abbildung 7: UV/Vis-Spektren von 33, 171 und 172



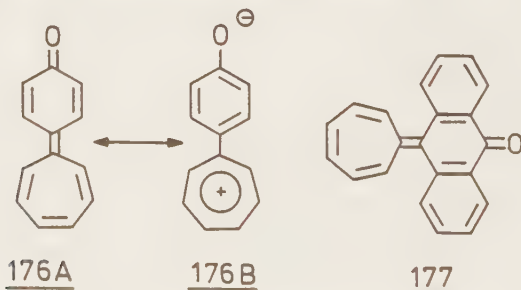
2.2 Chinonmethide

2.2.1 Literaturübersicht

Bei der Synthese stabiler Heptafulvene 175 bewährte sich vor allem die Umsetzung des Tropyliumions (173) mit den Anionen CH-acider Verbindungen (174), wie z.B. Malononitril ($A = A' = \text{CN}$).

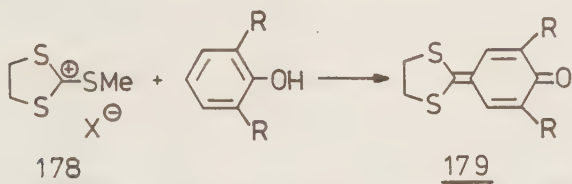


175 wird durch die Beteiligung der Grenzstruktur 175B stabilisiert. Dadurch erhöht sich der polare Charakter des Fulvens, was sich im hohen Dipolmoment (7.49 D) des Dicyanheptafulvens 175 ($A = A' = \text{CN}$) widerspiegelt. Der gleiche Effekt wurde durch Einführung des Chinonrestes als Acceptor bei 176 erreicht¹⁸⁷.



Die tieffarbige Verbindung 176 konnte zwar nicht rein erhalten werden, der hohe Anteil der polaren Struktur 176B zeigte sich aber daran, daß keine Bande der $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung im Bereich von $1600\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ vorhanden ist. Das stabile Dibenzoanaloge¹⁸⁸ 177 hat ein Dipolmoment von 3.80 D.

Die Kolbe-Schmitt-Synthese von Salicylsäure¹⁸⁹ zeigte, daß sich Phenole wie CH-acide Verbindungen verhalten und in ortho- und para-Stellung mit dem elektrophilen Kohlendioxid reagieren können. In Analogie dazu gelangen Gompper und Mitarbeitern¹⁹⁰ die Umsetzungen von Phenolen mit 2-Methylmercapto-1,3-dithiolaniumsalzen (178) zu den Chinonmethiden 179.



Die polare Struktur von 179 wird durch die hohen Dipolmomente von 5-6 D belegt. Derartige Verbindungen sind in Hinblick auf ihre Redox Eigenschaften oder als stark polarisierbare Systeme wegen ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften interessant. Eine entsprechende Reaktion von Phenolen mit dem Cyclopentapyraziniumsalz 33 als Elektrophil sollte möglich sein.

2.2.2 Synthese des Chinonmethids 180

Versetzt man eine Lösung des Kations 33 mit 2,6-Di-tert-butylphenol und anschließend mit Triethylamin als Base, so erfolgt die Addition zu 181, das aber nicht isoliert werden kann, da es sofort durch ein zweites Äquivalent 33 zum Chinonmethid 180 oxidiert wird (spektroskopische Daten siehe Tabelle 32). 180 kann in 80% Ausbeute in Form weinroter Rhomben isoliert werden.

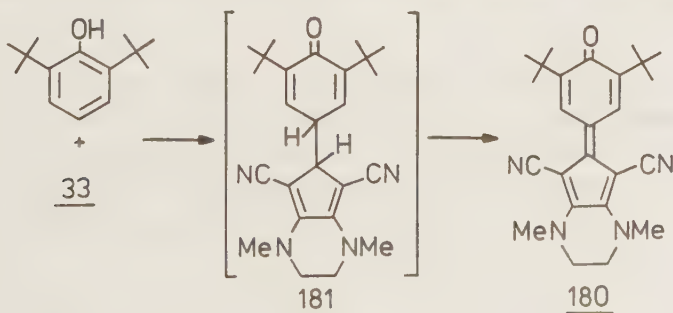
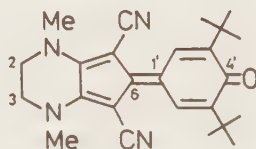
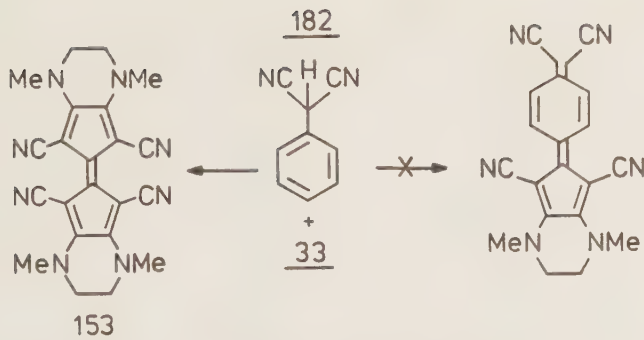


Tabelle 32: Spektroskopische Daten von 180

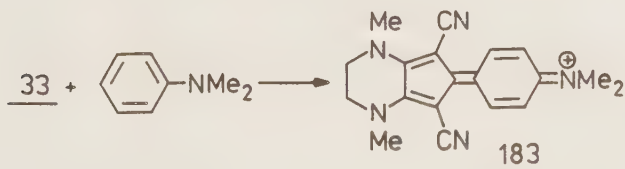
$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (DMSO) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
1.26 s 18H tBu	2189 m	269 (4.13)
3.25 s 6H NMe	1583 s	379 (4.09)
3.44 s 4H H-2,3	1363 s	510 (4.56)
8.05 s 2H H-2',6'		900 (2.29)
$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]		
29.38 q CCH_3		
35.59 s CCH_3		
39.95 q NMe		
48.40 t C-2,3		
71.63 s C-5,7		
118.91 s CN		
120.97 s C-1'	148.29 s	C-6
127.46 d C-2',6'	151.69 s	C-3',5'
144.99 s C-4a,7a	184.16 s	C-4'



Führt man die Reaktion unter identischen Bedingungen mit 2,6-Dimethylphenol durch, so tritt nur Zersetzung ein. Bei Umsetzung von 33 mit Phenylmalodinitril (182) findet keine Reaktion statt. Verwendet man das Anion von 182, so wirkt dieses als Base und es erfolgt die Dimerisierung des gebildeten Carbens zu 153.



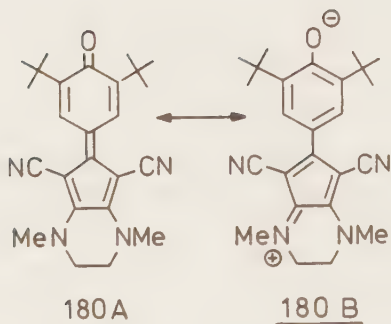
Setzt man 33 mit Dimethylanilin um, so ändert sich die Farbe der Reaktionslösung von grün nach tiefblau. Dies läßt auf die Bildung von 183 schließen. Dieses kann aber weder chromatographisch, noch als Perchloratsalz isoliert werden.



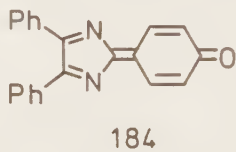
2.2.3 Diskussion der Spektren von 180

IR-Spektren

Die Cyanbande liegt wie bei den Fulvenen 137 bei 2189 cm^{-1} , sie zeigt somit keinen Einfluß des Acceptor-Substituenten. Die Bande der C=O-Valenzschwingung des Chinons erscheint bei 1583 cm^{-1} und spricht für einen hohen Anteil der polaren Struktur 180B am Grundzustand von 180.



Dieser Anteil ist aufgrund der Donorwirkung der Aminogruppen größer als beim Diazachinonmethid¹⁹¹ 184 ($\nu(\text{C=O}) = 1623 \text{ cm}^{-1}$) oder dem Heptafulven 177 ($\nu(\text{C=O}) = 1655 \text{ cm}^{-1}$).



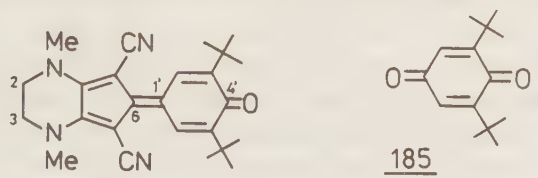
UV/Vis-Spektrum

Die tiefrote Verbindung hat ein Absorptionsmaximum bei 510 nm. Dies entspricht gegenüber dem des Diazachinonmethids 184 einer bathochromen Verschiebung um 78 nm. Der Anstieg der Extinktion oberhalb 850 nm könnte auf Spuren des Radikalanions von 180 zurückzuführen sein. So zeigt z.B. das TCNQ-Radikalanion¹⁹² eine Bande bei 845 nm.

¹³C-NMR-Spektrum

Den Einfluß des Acceptor-Substituenten sieht man am deutlichsten im ¹³C-NMR-Spektrum. Tabelle 33 zeigt die Daten von 180 zusammen mit denen des Arylfulvens 137b und des 2,6-Di-tert-butyl-benzochinons 185.

Tabelle 33: ^{13}C -NMR-Daten (δ [ppm]) von 180, 137b und 185

			
Zentrum	180	137b	185
NMe	39.95	36.68/ 38.87	--
C-2,3	48.40	46.69/ 47.49	--
C-4a,7a	144.99	146.85/151.41	--
C-5,7	71.63	71.34/ 76.49	--
CN	118.91	116.78/117.41	--
C-6	148.29	134.59	--
C-1'	120.97	117.80	188.6
C-2',6'	127.46	--	130.1
C-3',5'	151.69	--	157.7
C-4'	184.16	--	187.7

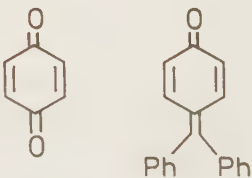
Markant ist die Tieffeldverschiebung der Signale der N-Methyl- und N-Methylengruppe (C-2,3) um je 1 ppm infolge der Positivierung. Besonders stark wird C-6 entschirmt, das sich in der vinylogon Michael-Position befindet. Hier erfolgt eine Verschiebung um 13.70 ppm zu tieferem Feld. Im Gegensatz dazu sind im Chinonteil die Signale sämtlicher Kohlenstoffatome um 3-6 ppm hochfeldverschoben. Zusammengekommen bestätigen diese Effekte, daß bei 180 die polare Struktur 180B mit positiviertem Cyclopentadienylteil und erhöhter Elektronendichte in der Chinonhälfte erheblich am Grundzustand beteiligt ist.

Cyclovoltammetrie

180 zeigt, wie die meisten Chinone, zwei reversible Reduktionsstufen zum Radikalanion und Dianion (Tabelle 34). Wie ein Vergleich mit Benzoquinon 186 und dem Diphenylchinonmethid¹⁹³ 187 zeigt, lassen sich die ersten Reduktionspotentiale mit der Lage der LUMOs korrelieren. Je niedriger die Energie des LUMOs ist, bei 180 und 186 sogar im bindenden Bereich, desto leichter erfolgt die Reduktion. Auffällig ist, daß bei 180 der zweite Reduktionsschritt zum Dianion wesentlich leichter erfolgt als bei 186 und 187. Dies ist auf die gute Stabilisierung der negativen Ladung des Radikalanions im acceptorsubstituierten Cyclopentadienring zurückzuführen. Dadurch wird die Abstoßung der zweiten negativen Ladung verringert und ihre Einführung erleichtert. Die geringere Stabilität des Radikalanions spiegelt sich auch in seinem gegenüber 180 und 187 sehr kleinen K_{SEM} -Wert wieder.

Bei 180 kann im Gegensatz zu 186 und 187 auch die Oxidation zum Radikalkation durchgeführt werden ($E_1^{ox} = +1.13$ V). Ermöglicht wird dies durch das hochliegende HOMO (Tabelle 34).

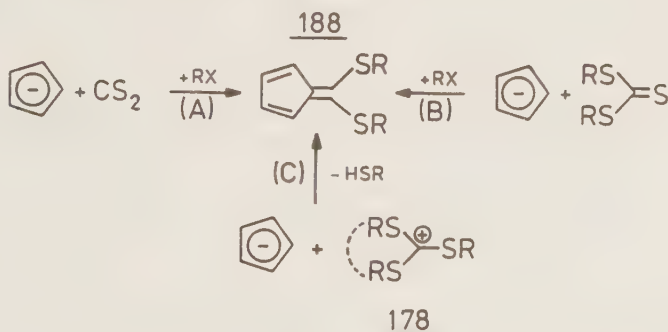
Tabelle 34: Grenzorbitale (nach HMO) und Redoxpotentiale (vs. Ag/Ag^+) von 180, 186 und 187

	186	180	187	 186 187
LUMO [β]	+0.2541	+0.0883	-0.1214	
E_{1red} [V]	-0.51	-0.68	-0.98	
E_2^{red} [V]	-1.28	-0.84	-1.50	
K_{SEM}	$1.1 \cdot 10^{13}$	$5.2 \cdot 10^2$	$3.9 \cdot 10^{15}$	
HOMO [β]	+1.0000	+0.5934	+0.7244	
E_1^{ox} [β]	--	+1.13	--	

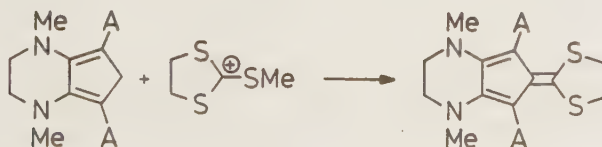
2.3 Dithiofulvene

2.3.1 Synthese von 6,6-Dithiofulvenen

Die Synthese von Dithiofulvenen 188 kann auf mehreren Wegen durchgeführt werden. Möglich ist die Umsetzung des Cyclopentadienylanions mit Schwefelkohlenstoff¹⁹⁴ (A) oder Trithiocarbonaten¹⁹⁵ (B) und anschließende Alkylierung des Produktes. Ein dritter Weg ist die Kondensation des Anions mit Tris(alkylthio)-methylumsalzen^{190,196} (C), die unter Mercaptanabspaltung erfolgt. Diese Reaktion hat sich vor allem beim Einsatz cyclischer Dithioliumsals (178) bewährt.



Setzt man die Cyclopentapyrazine 94, 95 und 98 in einer Mischung aus Eisessig und Pyridin mit 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-methylsulfat (178) um, so erhält man nach 15- bis 30-minütigem Erhitzen die Dithiofulvene 189 in 31-47% Ausbeute. Alle Produkte sind gelb bis rot und weisen goldenen Oberflächenglanz auf (spektroskopische Daten siehe Tabelle 35).



94 A = COOEt

98 A = COOMe

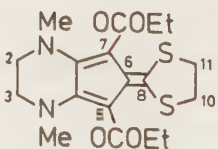
95 A = CN

189 a) A = COOEt

b) A = COOMe

c) A = CN

Tabelle 35: Spektroskopische Daten von 189

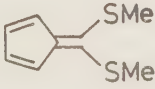
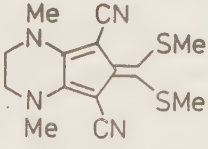
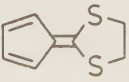
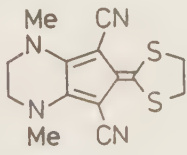
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
189a	1.22 t 6H CH_2CH_3 2.75 s 6H NMe 3.14 s 4H H-2,3 3.30 s 4H H-10,11 4.09 q 4H CH_2CH_3	1705 s 1576 s 1415 s 1366 s	259 (4.05) 394 (4.42) (CH_2Cl_2)
189b	2.74 s 6H NMe 3.15 s 4H H-2,3 3.33 s 4H H-10,11 3.64 s 6H OMe	1705 s 1574 s 1361 s	233s (3.98) 270 (4.06) 393 (4.31) (CH_2Cl_2)
189c	3.28 s 6H NMe 3.32 s 2H H-2,3 3.37 s 2H H-2,3 3.53 s 4H H-10,11	2178 s 1579 s 1421 s	267 (3.91) 295s (3.64) 311s (3.46) 438 (4.49) (DMF)
	$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]		
189a	13.66 q OCH_2CH_3 37.44 t C-10,11 41.59 q NMe 49.77 t C-2,3 60.40 t OCH_2CH_3 98.05 s C-5,7 125.03 s C-6 132.36 s C-8		
		140.60 s C-4a,7a 167.86 s C=O	

2.3.2 Diskussion der Spektren von 189

UV/Vis-Spektren

Wie bei den Arylfulvenen bringt auch bei den 6,6-Dithiofulvenen der Übergang vom unsubstituierten zum donor-acceptor-substituierten System wegen der Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO eine starke bathochrome Verschiebung mit sich (Tabelle 36).

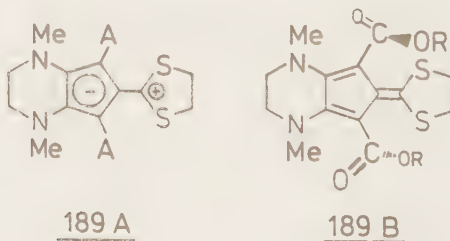
Tabelle 36: Längstwellige Absorptionsmaxima der 6,6-Dithiofulvene $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)

 190¹⁹⁴	 191¹⁰⁶
$\lambda_{\max}$ 353	418 (4.56)
 192¹⁹⁴	 189c
$\lambda_{\max}$ 367s (4.07) 355 (4.21)	438 (4.49)
	189a 189b 394 (4.42) 393 (4.31)

Es fällt auf, daß beim Übergang von den methylmercaptosubstituierten Fulvenen 190 und 191 zu den dithiolansubstituierten 192 und 189c nochmals eine bathochrome Verschiebung um ca. 20 nm stattfindet. Dies zeigt, daß durch die Ethylenbrücke die Schwefelatome planar angeordnet werden und so ihre Orbitale optimal mit dem π -System des Fulvens überlappen können. Die estersubstituierten Fulvene 189a und b absorbieren bei kürzeren Wellenlängen, da sich die Fulveneinheit infolge der sterisch anspruchsvollen Estergruppen gegenüber dem Dithiolanring verdrillt und damit die Konjugation verringert.

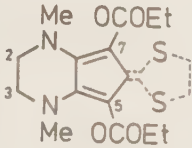
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Gegenüber den Edukten 94 und 98 sind bei 189a und b die Signale der N-Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum um 0.4 ppm zu höherem Feld verschoben. Da die Resonanz der SCH_2 -Gruppe nicht gleichzeitig bei tieferem Feld erscheint, kann ausgeschlossen werden, daß die polare Struktur 189A einen wesentlichen Anteil am Grundzustand hat.



Größere Bedeutung haben sterische Effekte. Durch das Herausdrehen der sterisch anspruchsvollen Estergruppen aus der Ebene des Fulvens wird die vinyloge Amidresonanz zu den Aminogruppen unterbrochen. Diese bekommen dadurch eine größere Elektronendichte, die eine Hochfeldverschiebung des N-Methylsignals bewirkt. Dies bestätigen auch die ^{13}C -NMR-Daten (Tabelle 37).

Tabelle 37: ^{13}C -NMR-Daten von 94 und 189a (δ [ppm])

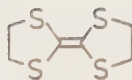
	94	189a	
NMe	42.71	41.59	
C-2,3	50.31	49.77	
C-4a,7a	151.38	140.60	
C=O	164.44	167.86	
OCH ₂ -	59.28	60.40	

Durch die fehlende Acceptorwirkung des Esters sind die Signale der N-Methyl- und N-Methylengruppen um ca. 1 ppm, die Resonanz von C-4a,7a sogar um 10.8 ppm zu höherem Feld verschoben. Entsprechend ist das Signal der Carbonylgruppe durch Wegfall des Donors um 3.4 ppm, das der O-Methylgruppe um 1.1 ppm tieffeldverschoben.

Im Gegensatz zu den estersubstituierten Fulvenen 189a/b ist bei 189c keine sterische Hinderung wirksam, das Fulvensystem ist planar. Das Signal der S-Methylengruppen ist im ^1H -NMR-Spektrum um 0.2 ppm zu tieferem Feld verschoben, was für einen kleinen Anteil der polaren Struktur 189A am Grundzustand von 189c spricht.

Cyclovoltammetrie

189a und b können elektrochemisch nur bis zum Radikalkation oxidiert werden. 189c ist durch die Cyanreste weniger elektronenreich, das Oxidationspotential liegt daher um 0.2 V höher. Nur bei 189c ist die reversible Oxidation zum Dikation möglich. Wie Tabelle 38 zeigt, ist es in der Lage der Potentiale und in der Stabilität des Radikalkations (K_{SEM}) dem Tetrathioethylen 193 vergleichbar.



193

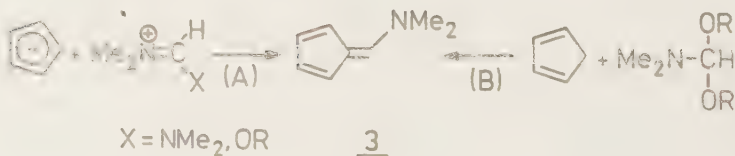
Tabelle 38: Oxidationspotentiale $E_{1/2}^{\text{ox}}$ [V] von 189 und 193 (vs. Ag/Ag^+)

	189a	189b	189c	193
E_1^{ox} [V]	+0.53	+0.53	+0.73	+0.68
E_2^{ox} [V]	--	--	+1.05	+1.12
K_{SEM}	--	--	$2.7 \cdot 10^5$	$2.9 \cdot 10^7$

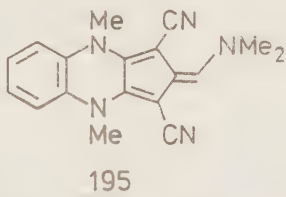
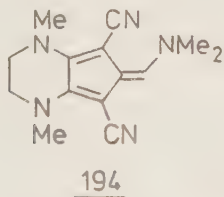
2.4 Aminofulvene

2.4.1 Literaturübersicht

Wie bereits unter 1.1 erwähnt, korrelieren die sich 2-Aminofulvene wegen ihres stark polaren Charakters in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften grundsätzlich von den Arylfulvenen. Für ihre Synthese haben sich hauptsächlich zwei Verfahren bewährt.



Die eine Möglichkeit (A) besteht in der Umsetzung des Cyclopentadienyliumions mit Formamidiniumsalzen¹⁹⁷ oder alkylierten Formamiden¹⁹⁸. Hierbei besteht allerdings wegen der hohen Reaktivität der Elektrophile die Gefahr einer mehrfachen Substitution. Diese Nebenreaktion ist auf dem zweiten Syntheseweg (B), der Umsetzung mit Amidacetalen²², ausgeschlossen. Geßner⁷⁴ gelang auf diesem Weg die Synthese der Dimethylaminomethyliden-cyclopentapyrazine (194) und -chinoxaline (195).



2.4.2 Umsetzung von Dihydrocyclopentachinoxalinen mit DMFA

Läßt man 4,9-Dihydrocyclopentachinoxaline bei 140 °C mit Dimethylformamid/dimethylacetal¹⁹⁹ (DMFA, 196) reagieren, so gelangt man nicht zu den erwarteten Aminofulvenen 197, sondern man isoliert die Diacceptorsubstituierten Dihydrobenzoxazine 198. Im Falle der Cyano-substitution (71b) erhält man gleichzeitig das Phobazin 199. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

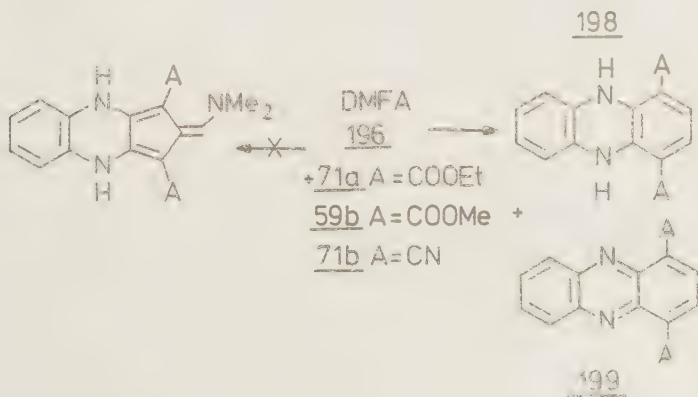
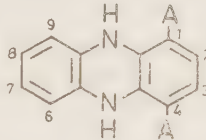


Tabelle 39: Spektroskopische Daten von 198 und 199

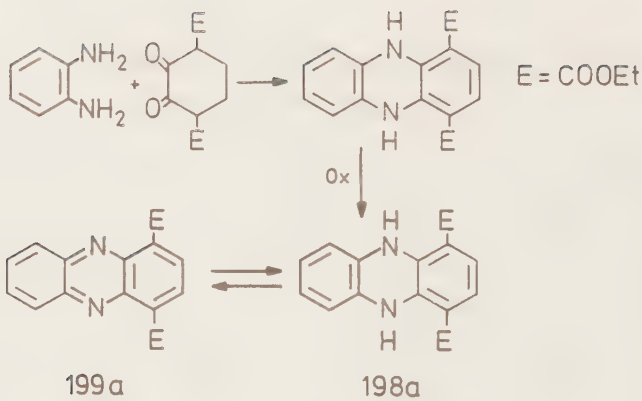
Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
198a	1.31 t 6H OCH_2CH_3 4.19 q 4H OCH_2CH_3 6.05 mc 2H H-7,8 6.40 mc 2H H-6,9 6.61 s 2H H-2,3 9.13 bs 2H NH (CDCl_3)	3286 m 1676 s 1501 s 1279 s 1247 s 723 s	252 (4.75) 295 (4.03) 338s (3.40) 475 (3.93) 504 (4.05) 540 (3.89) (CH_2Cl_2)
198b	3.73 s 6H OMe 6.03 mc 2H H-7,8 6.35 mc 2H H-6,9 6.53 s 2H H-2,3 9.05 bs 2H NH (CDCl_3)	3294 m 1678 m 1492 s 1269 s 1229 s 739 s	252 (4.76) 295 (4.00) 339s (3.38) 476 (3.92) 505 (4.04) 542 (3.90) (CH_2Cl_2)
198c	6.34 s 2H H-2,3 6.46 mc 4H H-6..9 8.28 bs 2H NH ($[\text{D}_6]$ -DMSO	3314 s 2216 s 1499 s	312 (3.64) 359s (4.05) 375 (4.19) (DMSO)
199b		1691 s 1680 s 1572 s	284 (4.18) 360 (3.32) (DMSO)
199c	8.23 mc 4H H-6..9 8.66 s 2H H-2,3 ($[\text{D}_6]$ -DMSO)	2235 s 1523 s 761 s	315 (3.55) 357s (4.03) 375 (4.22) (DMSO)

Fortsetzung von Tabelle 39:

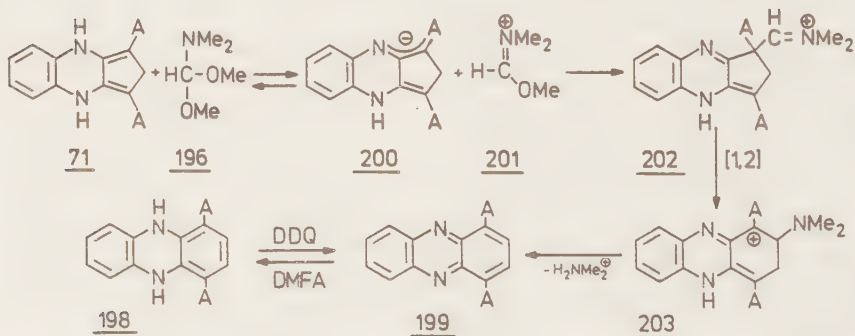
Verb.	^{13}C -NMR	δ [ppm]	
198a	14.21	q	OCH_2CH_3
	60.58	t	OCH_2CH_3
	108.13	s	C-1,4
	113.01	d	C-6,9
	118.19	d	C-2,3
	122.40	d	C-7,8
	140.27	s	C-4a,10a
	(CDCl_3)		
198b	51.64	q	OMe
	107.86	s	C-1,4
	113.07	d	C-6,9
	118.22	d	C-2,3
	(CDCl_3)		
	122.49	d	C-7,8
	130.45	s	C-5a,9a
	140.30	s	C-4a,10a
168.07	s	C=O	
198c	92.47	s	C-1,4
	113.92	d	C-6,9
	116.19	s	CN
	121.49	d	C-2,3
	($[\text{D}_6]$ -DMSO)		
	122.52	d	C-7,8
	130.52	s	C-5a,9a
	139.75	s	C-4a,10a



Die Struktur von 197 und 198 konnte eindeutig durch Vergleich der UV/Vis-, IR- und ^1H -NMR-Spektren mit den Ergebnissen von Schweizer²⁰⁰ bewiesen werden. Dieser synthetisierte 198a und 199a folgendermaßen :



Für die Reaktion der Dihydrocyclopentachinoxaline mit DMFA liegt folgender Mechanismus nahe:



Von Acetalen 196 ist bekannt¹⁹⁹, daß sie mit dem entsprechenden Alkoholat und dem Carbeniumion 201 im Gleichgewicht stehen. Der erste Reaktionsschritt ist demnach die Deprotonierung von 71 an der acidesten Stelle, der Aminogruppe¹⁰⁶. Das Enaminanion 200 wird von 201 unter Grenzorbitalkontrolle am Kohlenstoff C-1 angegriffen. Unter Methanolabspaltung erhält man 202. Hier erfolgt im Sinne einer Wagner-Meerwein-Umlagerung die Ringerweiterung zu 203, das unter Deprotonierung und Aminabspaltung das aromatische Phenazin 199 bildet.

In unabhängigen Versuchen konnte gezeigt werden, daß DMFA (196) die Phenazine 199 zu den Dihydrophenazinen 198 reduzieren kann. Daß diese Reduktion leicht erfolgt, zeigt die cyclovoltammetrische Untersuchung von 199b und c. Bei 199b erfolgt die reversible Reduktion bereits bei +0.08 V, beim Dicyanderivat 199c bei -0.51 V. Beim Grundkörper Phenazin²⁰¹ beträgt E_1^{red} ca. -0.3 V. Dies erklärt, warum 199c in der Reaktionslösung nachgewiesen werden kann, nicht aber die leichter reduzierbaren 199a und b. Diese können durch Oxidation der Dihydrophenazine 198a und b mit Chloranil oder DDQ rein erhalten werden.

Um zu beweisen, daß die Haupttriebkraft der Ringerweiterung die Resonanzenergie des Phenazingerüsts ist, wurde unter identischen Bedingungen das 1,4-Dihydrocyclopentapyrazin¹⁰⁶ 204 mit DMFA umgesetzt. Hierbei erhält man jedoch ausschließlich das 6-Dimethylaminofulven 205, aber kein Dihydrochinoxalin 206. Die spektroskopischen Daten von 205 befinden sich in Tabelle 40.

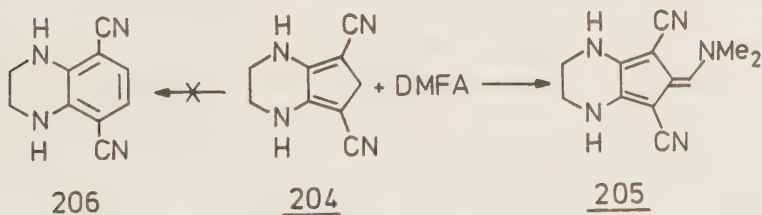


Tabelle 40: Spektroskopische Daten von 205

¹ H-NMR (CD ₃ CN) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
3.15 s 6H NMe	3334 m	423s (4.39)
3.28 m 4H H-2,3	2181 s	442 (4.49)
5.15 bs 2H NH	1635 s	(DMSO)
6.58 s 1H H-8	1554 s	

Fortsetzung der Tabelle 40:

$^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]					
39.83	t	C-2,3	116.55	s	CN
40.07	t	C-2,3	118.94	s	CN
44.16	q	NMe	136.97	d	C-8
71.48	s	C-5,7	140.00	s	C-4a,7a
80.11	s	C-5,7	146.66	s	C-4a,7a
107.28	s	C-6			

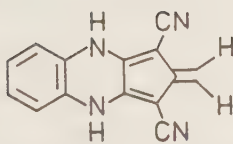
2.4.3 Diskussion der Spektren von 198, 199 und 205

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 198/199 fällt sofort das Fehlen des Signals der Dimethylaminogruppe auf, so daß die Struktur 197 ausscheidet. Bei 205 liegt die Dimethylamino-Resonanz bei 3.15 ppm. Im Aromatenbereich zeigen 198a und b je zwei Multipletts des AA'BB'-Systems von H-6..9 bei 6.0 und 6.4 ppm und scharfe Singulets von C-2,3 bei 6.5-6.6 ppm.

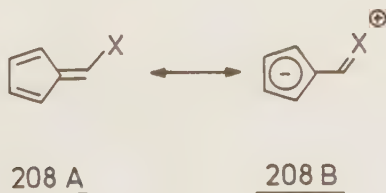
$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren haben im Bereich von 113 bis 123 ppm je drei Dubletts, was für das Vorliegen der Struktur 198 spricht. Die aufgrund der Elementaranalyse denkbare Struktur 207 müßte in diesem Bereich zwei Dubletts, ein Triplet und ein Singulett aufweisen.



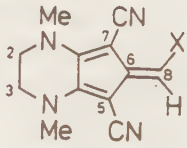
207

Ein Vergleich des ^{13}C -Spektrums von 205 mit dem des 6-o-Methoxyphenylfulvens 136c (Tabelle 41) zeigt, daß im Aminofulven die Signale der Ringkohlenstoffatome C-4a und C-7a und auch die der Cyangruppen deutlich zu höherem Feld verschoben sind. Ebenso sind die Resonanzen der Atome C-2 und C-3 hochfeldverschoben, was die erhöhte Elektronendichte am Stickstoff beweist. Besonders auffällig ist dieser Effekt bei C-6, das sich in Enaminstellung zum Dimethylaminodonor befindet und dadurch eine besonders große Ladungsdichte erhält. Hierdurch tauschen die Signale von C-6 und C-8 ihren Platz und die Differenz zwischen beiden Verschiebungen wächst von 16.8 auf 29.7 ppm an. Dies zeigt, daß bei 205 die polare Struktur 208B einen wesentlich größeren Anteil am Grundzustand hat als beim Arylfulven 136c.



Dies entspricht den Ergebnissen, die Hafner²³ beim Vergleich der am Fünfring unsubstituierten Amino- und Arylfulvene erhielt.

Tabelle 41: ^{13}C -NMR-Daten von 205 und 136c (δ [ppm])

	205	136c	
C-2,3	39.83 40.07	46.69 47.49	
C-5,7	71.48 80.11	71.34 76.49	
C-4a,7a	140.00 146.66	146.85 151.51	
CN	116.55 118.94	116.67 117.07	
C-6	107.28	134.59	
C-8	136.97	117.80	

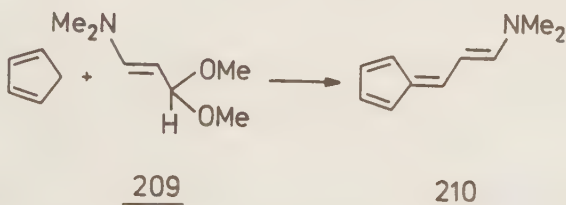
Cyclovoltammetrie

Im Cyclovoltammogramm zeigt 205 eine reversible Oxidation bei +0.36 V (vs. Ag/Ag^+) und eine irreversible bei +0.69 V. Bei 194 finden sich zwei reversible Oxidationen bei +0.28 und +0.75 V. Daraus geht hervor, daß die Methylgruppen bei 194 die Elektrodendichte im Ring erhöhen und damit das Oxidationspotential senken. Gleichzeitig stabilisieren sie das Dikation, so daß der zweite Oxidationsschritt ebenfalls reversibel wird.

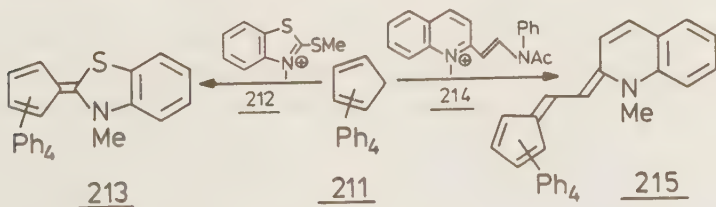
2.5 Vinyloge Aminofulvene

2.5.1 Literaturübersicht

Zur Synthese vinyloger Aminofulvene können die gleichen Verfahren wie bei den 6-Aminofulvenen angewendet werden. So erhielt Brederick²⁰² bei der Reaktion von Cyclopentadien mit dem Dimethylaminoacroleinacetal 209 das 6-(2-Dimethylaminovinyl)-fulven 210.



Becker und Spoerri²⁰³ gelangten bei der Umsetzung von Tetraphenylcyclopentadien (211) mit Quartärsalzen (z.B. 212) zu 6-Aminofulvenen (213), bei welchen die Aminogruppe in einen Ring eingebaut ist. Analog dazu führte der Einsatz von Acetanilidovinyl-Heterocyclen (214) zu den vinylogenen Fulvenen 215.



Außer Acetanilidovinyl-Heterocyclen²⁰⁴ werden auch S-alkylierte vinyloge Thioamide, wie z.B. das vom "Fischer-Aldehyd" 216 abgeleitete Salz²⁰⁵ 218, zur Synthese photographischer Sensibilisatoren eingesetzt. Durch Verwendung von Lawesson-Reagenz²⁰⁶ wurde das Thioamid 217 in guten Ausbeuten aus 216 erhalten.



2.5.2 Synthese der azavinylogen Aminofulvene 220 und 222

Bei der Umsetzung des Lithiumsalzes von 95 mit Glyoxal dimethylhydrazon²⁰⁷ (219) erhält man nach fünfzehnstündiger Reaktion bei Raumtemperatur das azavinyloge Fulven 220 in quantitativer Ausbeute als orange-farbenes Kristallpulver (spektroskopische Daten siehe Tabelle 42).



Zum strukturisomeren Fulven 222 gelangt man durch Erhitzen von 95 mit dem azavinylogen Amidacetal²⁰⁸ 221. Es fällt in 92% Ausbeute als gelboranges Pulver an (spektroskopische Daten siehe Tabelle 42).

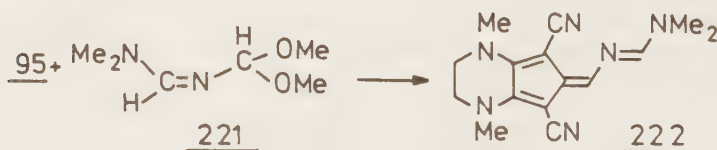
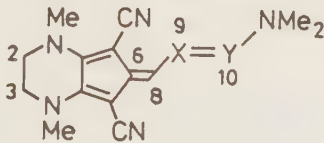


Tabelle 42: Spektroskopische Daten von 220 und 222

Verb.	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis (CH ₂ Cl ₂) λ _{max} [nm] (lg ε)
220	3.03 s 6H NMe ₂	2183 s	233 (4.42)
	3.25 s 2H H-2,3	1624 s	297 (4.02)
	3.31 s 2H H-2,3	1592 s	339s (3.85)
	3.33 s 6H NMe	1358 s	360s (3.99)
	6.56 d J = 9 Hz 1H H-8		380s (4.05)
	7.95 d J = 9 Hz 1H H-9		450 (4.57)

Fortsetzung von Tabelle 42:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis (CH_2Cl_2) λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
222	3.04 s 6H NMe_2 3.18 s 4H H-2,3 3.28 s 6H NMe 7.03 s 1H H-8 7.59 s 1H H-10 ($[\text{D}_6]$ -DMSO)	2187 s 1641 m 1572 s 1352 s	230 (4.36) 268 (4.07) 277 (4.05) 290 (3.90) 322 (3.46) 434 (4.60)

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ δ [ppm]	
220	39.68 q NMe 39.83 q NMe 42.80 q NMe_2 48.83 t C-2,3 49.34 t C-2,3 72.78 s C-5,7 78.99 s C-5,7 116.92 s CN 120.10 s CN 122.25 d C-8 ($[\text{D}_6]$ -DMSO)	 129.58 d C-9 133.15 s C-6 145.66 s C-4a,7a 149.17 s C-4a,7a ($[\text{D}_6]$ -DMSO)
222	34.41 q NMe_2 38.86 q NMe 48.22 t C-2,3 48.74 t C-2,3 73.54 s C-5,7 75.54 s C-5,7 117.46 s CN ($[\text{D}_6]$ -DMSO)	118.91 s CN 123.52 s C-6 136.27 d C-8 144.42 s C-4a,7a 146.36 s C-4a,7a 158.41 d C-10 ($[\text{D}_6]$ -DMSO)

2.5.3 Umsetzung von 218 mit substituierten Cyclopentadienen

Die besten Ausbeuten an vinylogenen Fulvenen erhält man durch Umsetzung der Lithiumsalze der Cyclopentadiene mit 218. Bei Einsatz der Cyclopentapyrazine 94, 95 und 98 können die orange-roten bis blutroten Produkte 223 nach chromatographischer Reinigung in 40-47% Ausbeute isoliert werden (spektroskopische Daten siehe Tabelle 43).

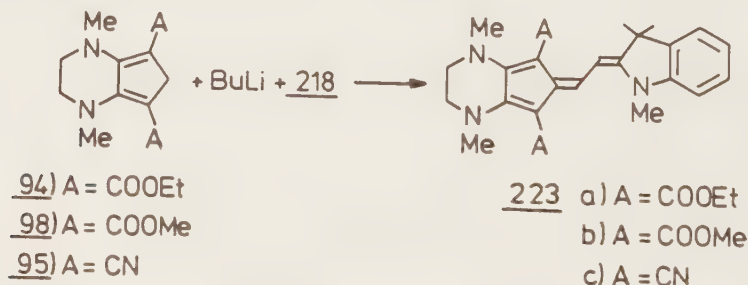
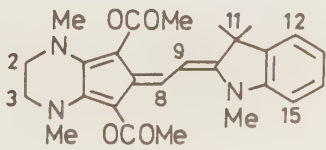


Tabelle 43: Spektroskopische Daten von 223

Verb.	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis $\lambda_{\max}$ [nm] (lg ϵ)
223a	1700 m; 1668 s; 1585 s; 1350 s;	247 (4.28); 314 (4.00); 475 (4.71); (CH ₂ Cl ₂)
223b	1715 m; 1674 s; 1583 s; 1552 s;	249 (4.24); 325s (3.95); 481 (4.70); (CHCl ₃)
223c	2186 s; 1617 m; 1583 s; 1563 s;	322 (4.08); 342 (3.98); 363 (3.96); 388 (3.79); 513 (4.79); (DMSO)

Fortsetzung von Tabelle 43:

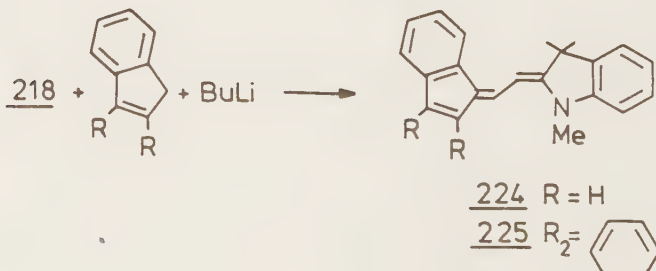
Verb.	$^1\text{H-NMR}$	δ [ppm]	$([\text{D}_6]-\text{DMSO})$
223a	1.26 t J = 7 Hz 3H CH_2CH_3 1.56 s 6H CMe_2 2.88 s 3H NMe 3.23 bs 4H H-2,3 4.21 q J = 7 Hz 2H CH_2CH_3 6.77 mc 2H Ar-H 7.53 d J =13 Hz 1H H-8	1.28 t J = 7 Hz 3H CH_2CH_3 2.80 s 3H NMe 3.04 s 3H NMe 4.18 q J = 7 Hz 2H CH_2CH_3 5.55 d J =13 Hz 1H H-9 7.15 mc 2H Ar-H	
223b	1.56 s 6H CMe_2 2.88 s 3H NMe 3.24 bs 4H H-2,3 3.77 s 3H OMe 6.80 mc 2H Ar-H 7.56 d J =13 Hz 1H H-8	2.78 s 3H NMe 3.08 s 3H NMe 3.70 s 3H OMe 5.57 d J =13 Hz 1H H-9 7.15 mc 2H Ar-H	

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$	δ [ppm]	$([\text{D}_6]-\text{DMSO})$
223b	27.50 q CCH_3 28.90 q NMe (16) 39.52 q NMe (1,4) 42.56 q NMe (1,4) 45.04 s C-11 49.40 t C-2,3 50.09 q OMe 50.10 t C-2,3 51.55 q OMe 94.50 d C-9 95.96 s C-5,7 98.83 s C-5,7	 127.21 s C-6 127.55 d C-14 138.51 s C-11a 142.12 s C-15a 144.48 s C-4a,7a	

Fortsetzung von Tabelle 43:

Verb.	$^{13}\text{C-NMR } \delta \text{ [ppm]} \text{ ([D}_6\text{]-DMSO)}$			
223b	106.34	d	C-15	145.42 s C-4a,7a
	119.49	d	C-8	157.84 s C-10
	121.00	d	C-12	164.92 s C=O
	121.49	d	C-13	169.83 s C=O
Die Zuordnung der Signale im Indolteil erfolgte durch Vergleich mit den Spektren der "Fischer-Base" ²⁰⁹ und des "Fischer-Aldehyds" 216.				

Ebenso lassen sich die Anionen von Inden und Fluoren mit 218 zu 224 und 225 kondensieren (spektroskopische Daten siehe Tabelle 44).



Fortsetzung von Tabelle 45:

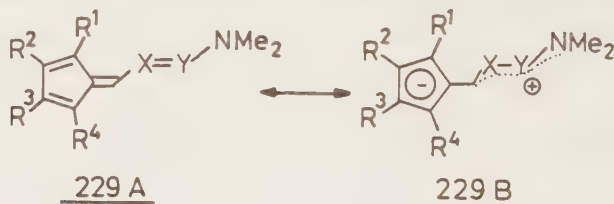
Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]					
227	127.49	d	"	137.00	s	"
	127.73	d	"	138.54	d	C-6
	127.88	d	"	139.48	s	Ar ^{a)}
	130.00	s	C-5	139.94	s	"
	130.00	d	o/m-Ar ^{a)}	140.42	s	"
	130.60	d	"	143.96	s	"
	131.21	d	"	165.32	s	C-8
228	27.99	q	C(CH_3) ₂	125.82	d	C-11
	31.23	q	NMe	126.91	s	C-5
	49.70	s	C-9	128.61	d	C-12
	51.79	q	OMe ^{a)}	141.24	s	C-9a
	51.92	q	OMe ^{a)}	151.02	d	C-6
	101.89	d	C-7	152.15	s	C-13a
	110.86	d	C-13	166.35	s	C=O ^{a)}
	122.13	s	C-1,4 ^{a)}	167.32	s	C=O ^{a)}
	122.13	d	C-10	177.86	s	C-8
	123.22	s	C-1,4 ^{a)}			
a) genauere Zuordnung nicht möglich						

2.5.4 Diskussion der Spektren von 223 - 228

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Bei den vinylogenen Aminofulvenen kann die Polarisierung der Verbindungen anhand der chemischen Verschiebungen der N-Methyl-Signale beurteilt werden.

Die Resonanzen der N-Methylgruppen des Tetrahydropyrazinteils von 220 und 222 treten bei 3.33 bzw. 3.28 ppm auf. Dies entspricht ihrer Lage im 6-Dimethylaminofulven 194 und deutet auf eine Beteiligung der polaren Struktur 229B am Grundzustand hin.



Noch deutlicher sieht man die Donorwirkung der vinylogenen Aminogruppe, wenn man den Donor - hier den N-Methylindolrest - beibehält und die Substitution am Cyclopentadienteil ändert. In der Tabelle 46 sind die chemischen Verschiebungen der Indol-N-Methylgruppe und der Ethylidenbrücke von vinylogenen Aminofulvenen angegeben.

Tabelle 46: ^1H -NMR-chemische Verschiebungen vinyloger Aminofulvene (δ [ppm])

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	NMe	H-6	H-7
226	Ph	Ph	Ph	Ph	2.56	7.43	5.43
223a	COOEt	NMe-(CH ₂) ₂ -NMe	COOEt	COOEt	3.04	7.53	5.55
223b	COOMe	NMe-(CH ₂) ₂ -NMe	COOMe	COOMe	3.08	7.56	5.57
224	H	H	-CH=CH-CH=CH-		3.19	7.64	5.92
225	-CH=CH-CH=CH-		-CH=CH-CH=CH-		3.33	7.95	6.25
228	COOMe	COOMe	COOMe	COOMe	3.50	9.13	6.83

Im Tetraphenylcyclopentadien 211 können sich die vier Benzolringe aus sterischen Gründen nicht koplanar zum Fünfring aus-

richten. Ihr n-System ist praktisch nicht mit dem des Cyclopentadienteils konjugiert, weshalb man oft 211 als Modellverbindung für das unsubstituierte Cyclopentadien verwendet²⁰⁴. Gegenüber den Donor-acceptor-fulvenen 223 ist bei 226 das Signal der N-Methylgruppe erstaunlich stark zu höherem Feld verschoben, was möglicherweise auf den Einfluß des Anisotropiefeldes der Phenylringe zurückzuführen ist. Verstärkt man die Acceptorwirkung des Fünfrings durch Benzoanellierung, so wird die N-Methylresonanz tieffeldverschoben. Den größten Effekt zeigt die Einführung von vier Estergruppen ($\Delta\delta = 0.96$ ppm).

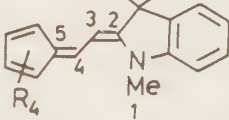
Noch deutlicher zeigt sich der Einfluß der Substitution des Cyclopentadienteils an den chemischen Verschiebungen der Protonen der Ethylenbrücke, H-6 und H-7. Diese Signale werden durch zunehmende Acceptorsubstitution zu immer tieferem Feld verschoben. Der maximale Betrag der Verschiebung $\Delta\delta$ beträgt bei H-6 1.7 ppm und 1.4 ppm bei H-7.

Sowohl die chemischen Verschiebungen der N-Methyl-Signale als auch die von H-6 und H-7 weisen 228 als die am stärksten polarisierte Verbindung mit dem größten Anteil der Grenzstruktur 229B am Grundzustand aus. Ein Vergleich mit 223 zeigt, daß die donoracceptorsubstituierten Fulvalene in ihrer Polarität eher den unsubstituierten Fulvenen gleichen, die Donorwirkung der Aminogruppen also in etwa die Acceptorwirkung der Estergruppen kompensiert.

¹³C-NMR-Spektren

Die anhand der ¹H-NMR-Spektren beschriebene Abstufung der Polarität spiegelt sich auch in den chemischen Verschiebungen der ¹³C-NMR-Signale in Tabelle 47 wider.

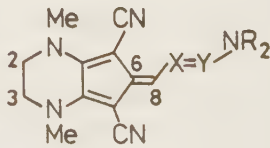
Tabelle 47: ^{13}C -NMR-Daten der vinylogen Aminofulvene (δ [ppm])

Verb.	226	223b	228	
C-1	28.81	28.90	31.23	
C-2	165.32	157.84	177.86	
C-3	96.38	94.50	101.89	
C-4	138.54	119.49	151.02	
C-5	130.00	127.21	126.91	

Mit zunehmender Acceptorstärke ($226 < 223b < 228$) nimmt der Anteil der polaren Grenzstruktur 229B am Grundzustand zu, wie an der Hochfeldverschiebung des Signals von C-5 infolge der Erhöhung der Elektronendichte im Cyclopentadienteil zu erkennen ist. Gleichzeitig steigt die positive Ladungsdichte im Indolteil, die Resonanz von C-1 erscheint bei tieferem Feld. Auffällig ist, daß bei 223b die Signale von C-2 und C-4 stark zu höherem Feld verschoben werden. Dies ist auf die Donorwirkung des Tetrahydropyrazinrings zurückzuführen, die sich besonders stark in den vinylogenen Enaminpositionen (C-2 und C-4) auswirken sollte. C-3 wird dagegen durch den Donor nur schwach beeinflusst.

Bei den azavinylogenen Fulvenen 220 und 222 sind die Effekte weniger deutlich (Tabelle 48).

Tabelle 48: ^{13}C -NMR-Daten von 220, 222 und 223 (δ [ppm])

Verb.	NMe	C-2,3	C-6	C-8	
220	39.68	48.83	133.15	122.25	
	39.83	49.34			
222	38.86	48.22	123.52	136.27	
		48.74			
223b	39.52	49.40	127.21	119.49	
	42.56	50.09			

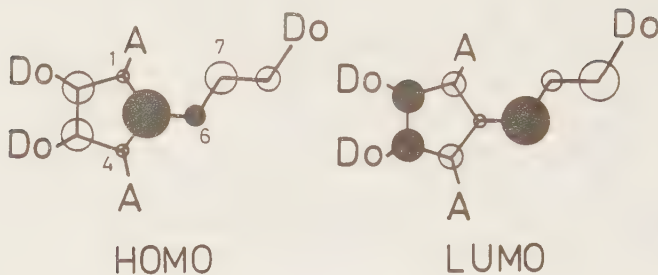
Wie ein Vergleich der Resonanzen der N-Methylprotonen in 220, 222 und 223b ergibt, ist der Indolrest der schwächste Donor. Dies zeigen auch die Signale von C-2 und C-3, die bei 223b am weitesten zu tiefem Feld verschoben, also am stärksten positiviert sind. Den besten Donor besitzt 222, wie auch an der Polarisierung der Bindung zwischen C-6 und C-8 zu erkennen ist. Hier ist die Resonanz von C-5 am weitesten hochfeldverschoben, was für einen großen Anteil der polaren Grenzstruktur 229B am Grundzustand spricht. Noch stärker sind nur 228 ($\Delta\delta = 24.1$ ppm) und das Aminofulven 205 polarisiert ($\Delta\delta = 29.7$ ppm).

UV/Vis-Spektren

Die hohe Polarität des Grundzustandes von 228 spiegelt sich auch in den UV/Vis-Spektren wider. So verschiebt sich das längstwellige Absorptionsmaximum von 228 beim Übergang vom unpolaren Toluol ($\lambda_{\max} = 533$ nm) über Methylenchlorid ($\lambda_{\max} = 528$ nm) bis zum stark polaren Methanol ($\lambda_{\max} = 523$ nm) zu immer kürzeren Wellenlängen. Dieses Verhalten wird als negative Solvatochromie²¹² bezeichnet und ist typisch für Verbindungen, deren Grundzustand polarer ist als der angeregte Zustand. Der polare Grundzustand wird durch polare Solventien besser stabilisiert, d.h. energetisch stärker abgesenkt als der weniger polare angeregte Zustand, wodurch die Anregungsenergie steigt und das Absorptionsmaximum hypsochrom verschoben wird. Bei den schwächer polarisierten Fulvenen ist die negative Solvatochromie nur schwach ausgeprägt. So beträgt die hypsochrome Verschiebung bei 223c 6 nm, beim noch unpolareren 226 sogar nur 3 nm.

Der Einfluß der Aza-Substitution auf das UV/Vis-Spektrum läßt sich am besten an Hand der Grenzorbitale des vinylogenen Aminofulvens 230 (Abbildung 7) diskutieren.

Abbildung 7: Grenzorbitale von 230



Gegenüber 230 wird bei 220 durch Einführung des Stickstoffatoms (= Acceptor) in Position 8 das LUMO aufgrund des größeren Orbitalkoeffizienten stärker abgesenkt als das HOMO, die Energiedifferenz sinkt, das Absorptionsmaximum sollte zu größeren Wellenlängen verschoben werden. Im Gegensatz dazu wird durch Acceptorsubstitution in Position 7 bei 222 das HOMO stärker abgesenkt als das LUMO, die Absorption wird hypsochrom verschoben. Dies bestätigen die UV/Vis-Spektren. Das längstwellige Absorptionsmaximum von 220 liegt bei 450 nm, das von 222 bei 434 nm.

Abbildung 7 erklärt auch die unterschiedliche Absorption von 223a/b und 223c. Die Estergruppen von 223a/b sind aus sterischen Gründen nicht koplanar zum Cyclopentadienring angeordnet; sie sind daher schwächere Acceptoren als die voll konjugierten Cyangruppen. Da ein stärkerer Acceptor das LUMO stärker absenkt als ein schwacher, das HOMO durch Substitution in 1-Stellung aber praktisch nicht beeinflusst wird, ist bei Cyansubstitution die HOMO-LUMO-Differenz kleiner. Das Absorptionsmaximum von 223c ist daher gegenüber demjenigen von 223a/b um ca. 37 nm bathochrom verschoben.

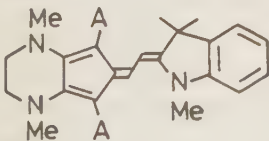
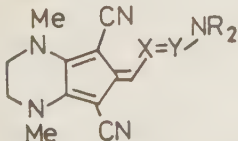
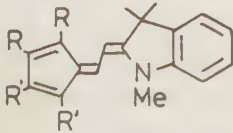
Die Lage der Absorptionsmaxima in UV/Vis-Spektren kann nicht besonders gut mit den nach HMO bestimmten HOMO-LUMO-Differenzen korreliert werden, da dieses Rechenverfahren eine Vielzahl von Faktoren, vor allem die Konfigurationswechselwirkung¹⁷⁷ (CI)

zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen, vernachlässigt. Bessere Korrelationen zeigen hier Oxidationspotentiale und Lage der Grenzorbitale.

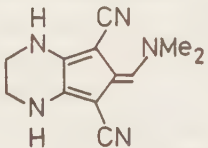
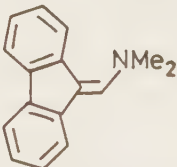
Cyclovoltammetrie

In Tabelle 49 sind die Redoxpotentiale der vinylogenen Aminofulvene zusammengefasst. Am leichtesten erfolgt die Oxidation der Verbindung 223, deren HOMO am höchsten liegt. Als erstes werden 223a und 223b oxidiert, da die Estergruppen schlechtere Acceptoren als die Cyangruppen sind (siehe UV/Vis-Spektren) und ihr HOMO dadurch etwas höher liegt als das von 223c (Abbildung 7).

Tabelle 49: Redoxpotentiale (in [V] vs. Ag/Ag^+) und Grenzorbitale von Aminofulvenen (in $[\beta]$)

Verbindung	HOMO	E_1^{ox}	E_2^{ox}
 223a A = COOEt 223b A = COOMe 223c A = CN	+0.2899	+0.14 +0.15 +0.29	+0.38 +0.38 +0.67
 222 X = N; Y = CH; 220 X = CH; Y = N;	+0.3422 +0.3487	+0.50 +0.60	+0.86 +0.91
 226 R = R' = Ph; 228 R = R' = COOMe;	+0.6068 +0.7593	+0.66 +1.18	-- --

Fortsetzung von Tabelle 49:

Verbindung	HOMO	E_1^{ox}	E_2^{ox}
225 $R=R' =$ 	+0.3355	+0.46	--
224 $R = H$; $R' =$ 	+0.3885	+0.48	--
 205	+0.3588	+0.36	+0.69
 231	+0.4335	+0.52	--

Das höchste Oxidationspotential besitzt das tetraestersubstituierte Fulven 228. Wie bereits erwähnt, verhält sich das Tetraphenylcyclopentadien wie der unsubstituierte Grundkörper. Die erste Benzoanellierung zu 224 bewirkt eine starke Anhebung des HOMOs und damit eine Erniedrigung des Oxidationspotentials. Die zweite Benzoanellierung zu 225 wirkt sich nur noch schwach aus. In diese Reihe paßt auch das 9-Dimethylaminomethylenfluoren²¹¹ (231). Ein Vergleich mit 225 zeigt, daß die Verlängerung des Fulvensystems um eine Vinyleinheit nur eine geringe Verschiebung des Oxidationspotentials bewirkt.

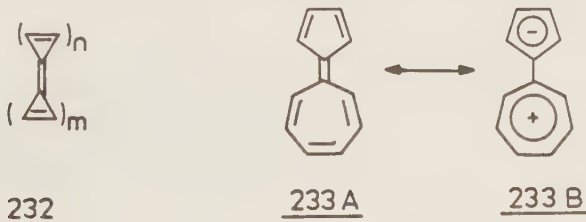
Als einziges vinyloges Aminofulven kann 228 bei -1.00 V reversibel zum Radikalanion reduziert werden, wie es für das niedrig liegende LUMO (-0.1763 β) zu erwarten ist. Für alle anderen Fulvene konnte bis -1.5 V keine Reduktion nachgewiesen werden.

3. Fulvalene

3.1. Sesquifulvalene

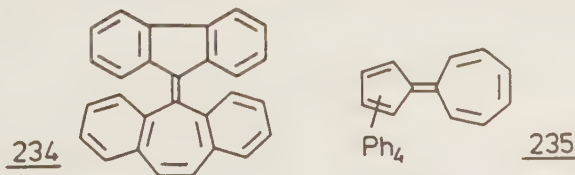
3.1.1 Literaturübersicht

Fulvalene²¹² sind gekreuzt konjugierte, cyclische Polyolefine mit der allgemeinen Struktur 232.



Von besonderem Interesse sind unsymmetrische Fulvalene ($n \neq m$), wie z.B. das Sesquifulvalen ($n = 2, m = 3$) 233. Diese haben die Möglichkeit in der mesomeren Grenzstruktur 233B zwei 6π -aromatische Teilsysteme auszubilden.

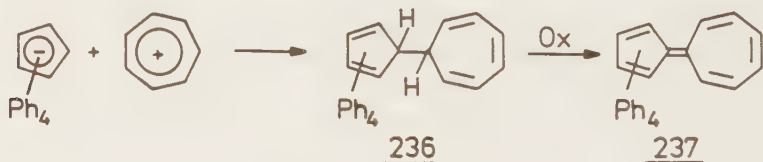
Der am längsten bekannte Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das 1952 von Pullman²¹³ synthetisierte Tetrabenzosesquifulvalen 234.



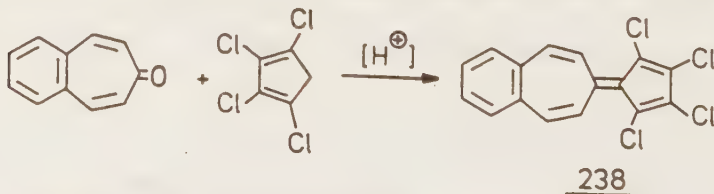
Später gelang Prinzbach²¹⁴ die Synthese von weniger substituierten Fulvalenen, wie z.B. die des Tetraphenylsesquifulvalens 235 und der Nachweis des Grundkörpers 233 in Lösung. Dieser wurde schließlich 1972 von Neuenschwander²¹⁵ in Form dunkelrot-brauner Plättchen isoliert.

Einfache quantenchemische Berechnungen²¹⁶ sagten einen hohen Anteil der polaren Grenzstruktur 233B am Grundzustand von 233 voraus. Anhand des kleinen Dipolmoments ($\mu = 2.1$ D), der Analyse der vicinalen Protonen-Kopplungskonstanten im ^1H -NMR-Spektrum und der ^{13}C -Verschiebungen²¹⁷ konnte aber nur auf ein geringes Ausmaß der Ladungstrennung geschlossen werden. Sesquifulvalen 223 wird daher, ebenso wie Pentafulven 1, am besten durch eine weitgehend olefinische Struktur (233A) beschrieben.

Die Synthese von Sesquifulvalen wird auf zwei Wegen vorgenommen. Der erste besteht in der Umsetzung substituierter Cyclopentadienylanionen mit Tropyliumsalzen zum Dihydrosesquifulfalen^{214,218} 236 und dessen anschließender Oxidation zum Sesquifulvalen 237.

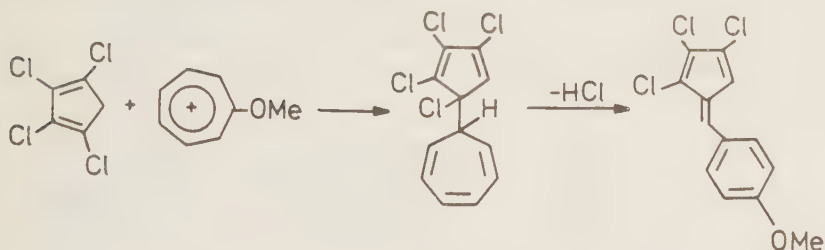


Der alternative Weg besteht darin, analog zu Hafners 8,8-Dicyanheptafulvensynthese²¹⁹, Tropon oder Alkoxytropyliumsalze mit Cyclopentadienen zu kondensieren. Derart gelang die Herstellung des stark polaren Sesquifulvalens 238 ($\mu = 5.20$ D).



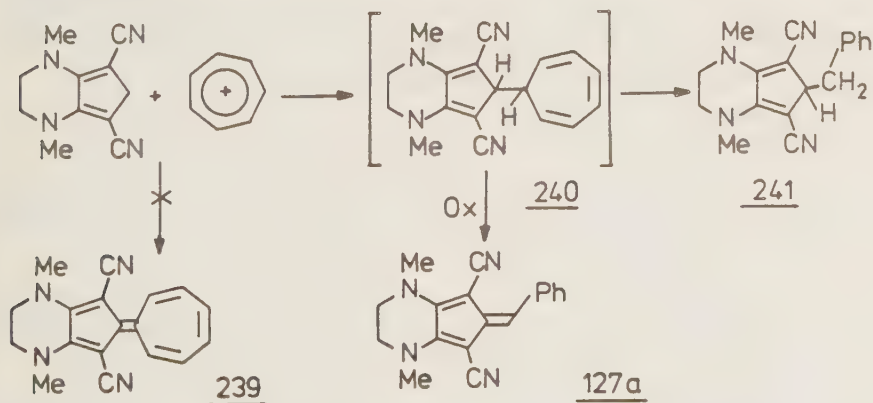
Ein Problem bei diesen Synthesen stellt die Fähigkeit des Cycloheptatriens zur Isomerisierung dar, so daß häufig an Stelle der Sesquifulvalene durch Ringverengung 6-Arylfulvene entstehen²²⁰ (Schema 2).

Schema 2: Umlagerungsreaktion bei Sesquifulvalenen



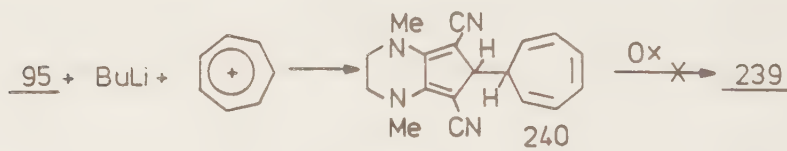
3.1.2. Versuche zur Synthese von 239

Bei der Umsetzung von 95 mit Tropyliumtetrafluoroborat in siedendem Pyridin²¹⁸, erhält man nach zwei Stunden nicht das Sesquifulvalen 239, sondern ein Gemisch von 241 (10%) und 127a (40%). Die spektroskopischen Daten von 241 sind in Tabelle 50 zusammengefaßt.



Vermutlich ist bei der Reaktion intermediär das Dihydro-sesquifulvalen 240 entstanden, das sich ins 6-Benzylcyclopentapyrazin 241 umlagert oder durch Oxidation und Umlagerung zu 127a reagiert.

Setzt man bei tiefer Temperatur das Lithiumsalz von 95 mit einer Lösung des Tropyliumtetrafluorborats um, so kann nach zwei Stunden das Dihydrocresquifulvalen 240 in 76% Ausbeute isoliert werden. Aus Toluol kristallisiert es in Form großer gelblicher Prismen (spektroskopische Daten siehe Tabelle 50).



Es auch wurde versucht, 240 mit Tritylfluorborat/Triethylamin²²¹, N-Bromsuccinimid/Triethylamin oder mit Chloranil bzw. Dichlordicyanbenzochinon zu 239 zu oxidieren. Dabei trat entweder keine Reaktion ein oder es erfolgte bei Anwendung höherer Temperaturen Zersetzung oder Oxidation und Umlagerung zu 127a.

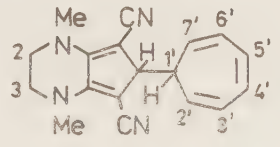
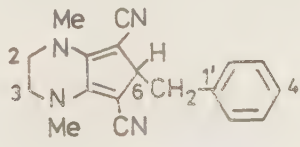
Setzt man analog zu Schema 1 das Lithiumsalz von 95 mit Ethoxytropyliumfluorborat um, so tritt auch bei mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß keine Reaktion zu 239 ein.

Tabelle 50: Spektroskopische Daten von 240 und 241

Verb.	¹ H-NMR δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm ⁻¹]	UV/Vis λ _{max} [nm] (lg ε)
240	2.05 m 1H H-1'	2177 s	300 (4.11)
	3.19 s 6H NMe	1601 s	311 (4.17)
	3.30 s 4H H-2,3	1432 m	324 (4.10)
	3.79 m 1H H-6	1363 s	345s (3.81)
	5.21 m 2H H-2',7'		364s (3.64)
	6.15 m 2H H-3',6'		(CH ₂ Cl ₂)
	6.59 m 2H H-4',5'		
	([D ₆]-DMSO)		

Fortsetzung von Tabelle 50:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$)
241	3.04 s 4H H-2,3 3.05 d $J = 5$ Hz 2H H-8 3.16 s 6H NMe 3.59 t $J = 5$ Hz 1H H-6 7.18 mc 5H Ar-H (CDCl_3)	2178 s 1601 s 1363 s	300s (4.07) 311 (4.16) 326 (4.09) 345s (3.83) 365s (3.65) (CH_2Cl_2)

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm]	
240	39.65 q NMe 40.59 d C-1' 48.71 t C-2,3 49.22 d C-6 79.66 s C-5,7 119.04 s CN 122.06 d C-2',7' 125.76 d C-3',6'	 131.00 d C-4',5' 150.29 s C-4a,7a
241	36.41 t C-8 39.47 q NMe 48.48 t C-2,3 49.29 d C-6 80.40 s C-5,7 119.01 s CN 126.32 d C-4' 127.43 d C-3',5'	 129.81 d C-2',6' 135.61 s C-1' 149.55 s C-4a,7a

3.1.3 Diskussion der Spektren von 240 und 241

IR- und UV/Vis-Spektren

In dem IR-Spektrum von 240 und 241 erscheint die Cyanbande gegenüber der von 127a um $3-4\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was für einen schwachen Donoreffekt der Reste in 6-Stellung spricht.

Die UV/Vis-Spektren sind mit dem von 127a nahezu deckungsgleich; die π -Systeme des Cycloheptatriens bzw. Benzols beeinflussen den Cyclopentadienteil also praktisch nicht.

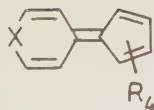
^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren

Die Multiplizität der Signale von C/H-6, C/H-1' und C-8 bestätigt eindeutig die für 240 und 241 angegebenen Strukturen. Bei 240 sind die Signale der Kohlenstoffatome des Cycloheptatrienteils gegenüber denjenigen des freien Cycloheptatriens¹⁰⁷ nur minimal zu tieferem Feld verschoben.

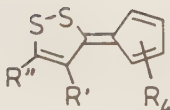
3.2 Heterosesquifulvalene

3.2.1 Literaturübersicht

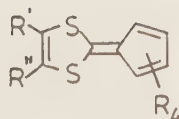
Wie im vorhergehenden Abschnitt dargestellt wurde, handelt es sich beim Sesquifulvalen (233) um eine wenig stabile Verbindung. Die Stabilität wird wesentlich gesteigert, wenn man durch Ersatz von ein oder zwei Ethyleneinheiten durch je ein Heteroatom mit freiem Elektronenpaar zu den iso- π -elektronischen Heterosesquifulvalenen 242-244 übergeht.



242



243



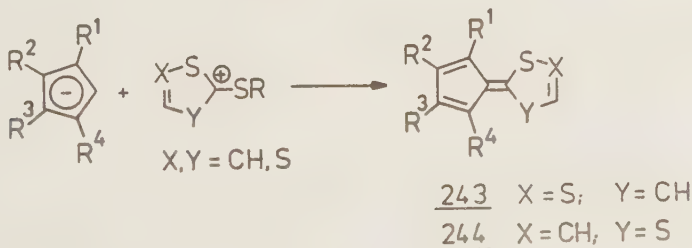
244

- a) X = O
- b) X = S
- c) X = NR

Verbindungen vom Typ 242 wurden durch Kondensation von Pirylium- und Thiopyryliumsalzen mit substituierten Cyclopentadienen erhalten²²². Im Falle von 242a gelangt man durch Umsetzung mit primären Aminen zu 242c.

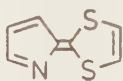
Besondere Beachtung verdienen Heterosesquifulvalene des Typs 243 und 244, die eine 1,2- bzw. 1,3-Dithioleinheit enthalten. Für den Fall eines elektronenreichen Cyclopentadienteils sollten sie ebenso gute n-Donoren für CT-Komplexe mit TCNQ darstellen, wie unsymmetrische Tetraheterofulvalene²²³. Diese Komplexe könnten elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Verbindungen vom Typ 243 und 244 werden durch Kondensation von Cyclopentadienylanionen mit 1,2- oder 1,3-Dithioliumsalzen erhalten.

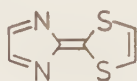


Die Reste R¹-R⁴ sind dabei meist Wasserstoffatome oder Alkyl- und Arylgruppen, aber auch acceptorsubstituierte Fulvalene sind bekannt (R¹-R⁴ = Cl²²⁴; R¹ = R⁴ = CN, R² = R³ = H²²⁵).

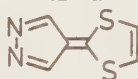
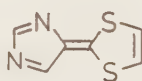
Ebenso wurden Aza- (245) und Diazadithiafulvalene²²⁶ (246) synthetisiert. Im Gegensatz zum Sesquifulvalen-Grundkörper (233) besitzt bei 246 die dipolare Grenzstruktur einen Anteil von 40-50% am Grundzustand.



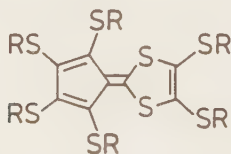
245



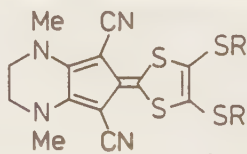
246



Von donorsubstituierten Heterosesesquifulvalenen ist nur 247 beschrieben, das durch Reaktion von Natrium-pentakis(methylthio)cyclopentadienid mit 1,3-Dithioliumsalzen erhalten wird.



247



248

a) R = Me

b) R,R = -CH₂-CH₂-

Analog gelang Geßner die Synthese des donor-acceptor-substituierten Dithiafulvalens¹⁰⁶ 248.

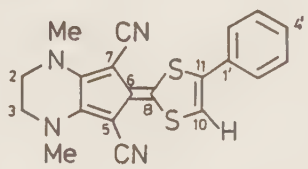
3.2.2 Synthese von 250 und 252

Bei der Umsetzung des Lithiumsalzes von 95 mit 2-Methylmercapto-1,3-dithiolium-jodid²²⁷ (249) wird das Dithiafulvalen 250 in 66% Ausbeute erhalten. Das braunrote Pulver zersetzt sich an der Luft rasch unter Schwarzfärbung (spektroskopische Daten siehe Tabelle 51).

Fortsetzung von Tabelle 51:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO) δ [ppm]	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
252a	1.28 t $J = 7$ Hz 6H OCH_2CH_3 2.80 s 6H NMe 3.18 s 2H H-2,3 3.23 s 2H H-2,3 4.16 q $J = 7$ Hz 2H OCH_2CH_3 4.19 q $J = 7$ Hz 2H OCH_2CH_3 7.13 s 1H H-10 7.33 s 5H Ph	1700 s 1565 s 1415 s 1366 s 1230 s 1177 s	250 (4.30) 300s (3.93) 454 (4.35) (CH_2Cl_2)
252b	2.79 s 6H NMe 3.20 s 4H H-2,3 3.70 s 3H OMe 3.74 s 3H OMe 7.11 s 1H H-10 7.33 s 5H Ph	1700 s 1567 s 1435 s 1361 s 1231 m 1168 m	237s (4.36) 250 (4.37) 310s (3.97) 452 (4.40) (CH_2Cl_2)
252c	3.18 s 6H NMe 3.28 s 4H H-2,3 7.25 s 1H H-10 7.36 s 5H Ph	2180 s 1569 s 1415 s 1359 s	265s (4.17) 330 (3.53) 350 (3.30) 475 (4.47) 500 (4.62) (CH_2Cl_2)

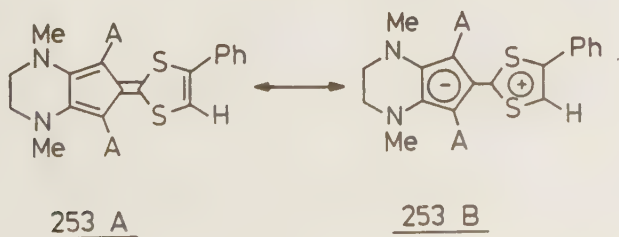
Fortsetzung von Tabelle 51:

Verb.	^{13}C -NMR ([D ₆]-DMSO) δ [ppm]	
252c	38.95 q NMe 48.46 t C-2,3 73.39 s C-5,7 ^{a)} 73.63 s C-5,7 ^{a)} 115.46 d C-10 118.91 s CN 120.01 s C-8 125.79 d C-2' 128.55 d C-4' 128.97 d C-3'	 130.97 s C-1' ^{a)} 131.32 s C-6 ^{a)} 134.12 s C-11 ^{a)} 146.45 s C-4a,7a
	a) Zuordnung nicht gesichert	

3.2.3 Diskussion der Spektren von 250 und 252

¹H-NMR-Spektren

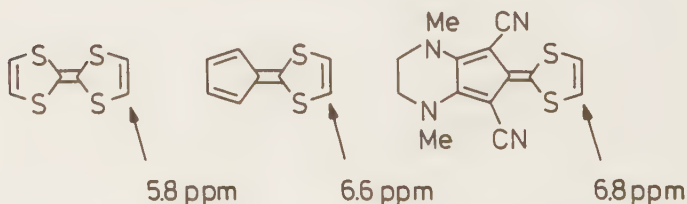
Für die Dithiafulvalene muß, ebenso wie für die Sesquifulvalene, die Beteiligung der polaren Grenzstruktur 253B am Grundzustand diskutiert werden.



Ein großer Beitrag von 253B sollte durch Hochfeldverschiebung der N-Methyl- und N-Methylen-signale und die Verschiebung der Resonanz von H-10 zu tieferem Feld zu erkennen sein.

Die Signale der N-Methyl- und N-Methylen-Protonen der ester-substituierten Fulvalene 252a und 252b unterscheiden sich nicht von denjenigen der Dithiofulvene 189a und 189b. Im Gegensatz dazu ist das Signal der N-Methylgruppe von 252c gegenüber 189c um 0.1 ppm, verglichen mit dem 6-Phenylfulven 127a um 0.15 ppm zu höherem Feld verschoben. Gleiches Verhalten zeigen, wenn auch in abgeschwächtem Maße, die Resonanzen der N-Methylenprotonen ($\Delta\delta = 0.05$ bzw. 0.07 ppm). Dies spricht für einen merklichen Anteil der polaren Struktur 253B am Grundzustand von 252c. Im ^1H -NMR-Spektrum von 250 erscheint bei 6.80 ppm ein Singulett, das den Protonen des Dithiolringes zuzuordnen ist. Die entsprechenden Signale des TTFs (254) bzw. des 1,3-Dithiafulvalens 244 (R = H) finden sich bei 5.8 ppm bzw. 6.6 ppm (Tabelle 52). Wenn man die chemische Verschiebung der Dithiolringprotonen als Maß für die Polarität der Verbindung heranzieht, so ist 253c polarer als das Heterofulvalen 244.

Tabelle 52: ^1H -chemische Verschiebungen von Protonen in 1,3-Dithiolringen



Die Einführung des Phenylringes bei 252c bewirkt beim Dithiol-Proton eine Tieffeldverschiebung von 0.45 ppm gegenüber 250. Verglichen mit 252c liegt bei 252a/b diese Resonanz um 0.12 ppm zu höherem Feld verschoben, was für einen geringeren Anteil der

polaren Grenzstruktur 253B spricht. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die Estergruppen aufgrund sterischer Hinderung gegenüber dem Fulvensystem verdreht sind und somit nicht ihre volle Acceptorwirkung entfalten können, die die negative Ladung im Cyclopentadienteil stabilisiert.

¹³C-NMR-Spektren

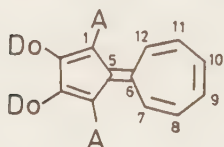
Das ¹³C-NMR-Spektrum von 252c bestätigt die anhand des Protonenspektrums getroffene Aussage über die Polarität der Verbindung, da gegenüber 127a die Signale aller C-Atome des Tetrahydropyrazinsystems zu höherem Feld verschoben sind.

Auffällig an 252c ist, daß bei einer Routinemessung des ¹³C-NMR-Spektrums in [D₆]-DMSO das Signal von C-6 fehlte. Erst als die Messung in Gegenwart von Natriumsulfit durchgeführt wurde, konnte die Resonanz bei 131.32 ppm erhalten werden. Dies deutet darauf hin, daß 252c bereits an der Luft partiell zum Radikalkation oxidiert wird. Bei genügender "diamagnetischer Verdünnung"²²⁹ ist es trotz des ungepaarten Elektrons möglich, NMR-Spektren aufzunehmen. Da die Linienbreite des Signals proportional r^{-6} ist (r = Abstand des gemessenen Kerns zum Radikalzentrums), wird bei niedriger Radikalkonzentration nur das Signal des Radikalzentrums so stark verbreitert, daß es nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden ist. Dies trifft für 252c zu, da C-6 das Kohlenstoffatom mit der größten Spindichte des ungepaarten Elektrons ist (siehe auch Abbildung 8). Durch Natriumsulfit werden die Radikalkationen reduziert, wodurch ein scharfes Signal von C-6 erscheint.

UV/Vis-Spektren

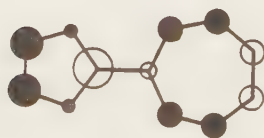
Die UV/Vis-Spektren von 250 und 252 können anhand der Grenzorbitalkoeffizienten in Abbildung 8 diskutiert werden.

Abbildung 8: Grenzorbitale des Dithiafulvens 254 (= 250, 252)

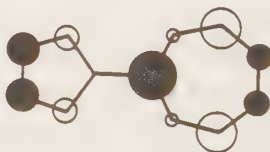


$$\beta_{6,7} = \beta_{8,9} = \beta_{10,11} =$$

$$\beta_{6,12} = 0.8 \beta_{CC}$$



HOMO



LUMO

Die Einführung eines Acceptorrestes in Position 1/4 senkt das LUMO wegen des größeren Orbitalkoeffizienten stärker ab als das HOMO, die Energiedifferenz zwischen beiden wird kleiner, das Absorptionsmaximum wird zu größeren Wellenlängen verschoben. Wie bereits beim Dithiofulven 189 müssen auch bei den Dithiafulvalenen die sterisch anspruchsvollen Estergruppen stark gegenüber dem Fulvenchromophor verdreht sein. Dies verringert die Überlappung der π -Orbitale, was die Acceptorwirkung abschwächt und somit das LUMO nicht so stark absenkt. Deshalb ist das Absorptionsmaximum von 252a und b gegenüber dem von 252c, das mit der Cyangruppe einen starken Acceptor besitzt, um 46 nm bzw. 48 nm hypsochrom verschoben. Substituiert man bei 250 einen Dithiolwasserstoff durch den Phenylring (252c), so erfolgt wegen der Verlängerung des π -Systems eine bathochrome ($\Delta\lambda_{\text{max}} = 7 \text{ nm}$) Verschiebung des längstwelligen Absorptionsmaximums bei gleichzeitiger Erhöhung der Extinktion (Hyperchromie; $\Delta\lg\epsilon = 0.33$).

Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltammetrischen Daten von 248¹⁰⁶, 252 und TTF (254) sind in Tabelle 53 zusammengefaßt.

Tabelle 53: Oxidationspotentiale von Dithiafulvalenen und TTF (vs. Ag/Ag⁺) in [V]

Verb.	E ₁ ^{ox}	E ₂ ^{ox}	K _{SEM}
248b	+0.45	+0.79	5.8·10 ⁵
250	+0.48	+0.85	1.9·10 ⁶
252a	+0.29	+0.47	1.1·10 ³
252b	+0.31	+0.49	1.1·10 ³
252c	+0.49	+0.88	4.1·10 ⁶
254	+0.30	+0.67	1.9·10 ⁶

Wie Abbildung 8 zeigt, wird das HOMO durch Einführung starker Acceptoren in 1-Position abgesenkt. Dies erklärt, warum die Dicyanfulvalene 250 und 252c erst bei höherem Potential (+0.48 V bzw. +0.49 V) als die estersubstituierten Fulvalene 252a/b (+0.29 V bzw. +0.31 V) oxidiert werden. Das Oxidationspotential von 252a und b entspricht somit dem des sehr guten Elektronendonors TTF, allerdings neigen die Radikalkationen mehr zur Disproportionierung, wie die erheblich kleineren Semichinonbildungskonstanten K_{SEM} beweisen.

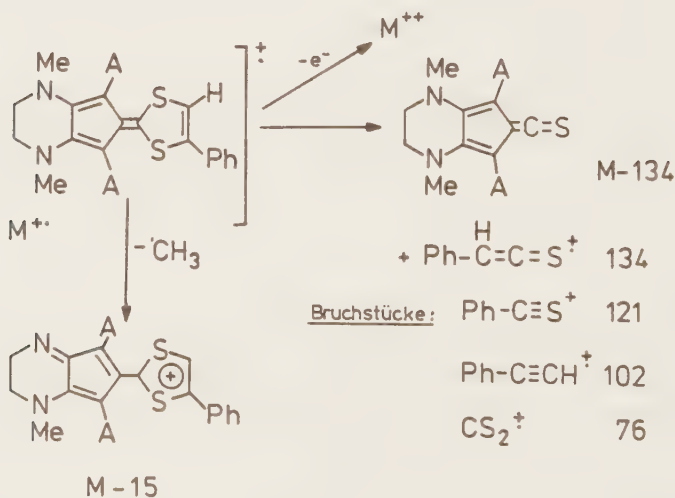
Ein Vergleich des ersten Oxidationspotentials von 250 mit dem von 252c zeigt, daß die Einführung des Phenylrestes zwar die Lage des Potentials nicht ändert, aber die Stabilität des Radikalkations erhöht (Verdopplung von K_{SEM}).

Substitution beider Dithiolprotonen in 250 durch weitere Schwefelatome (248) bewirkt nur eine geringe Erniedrigung des Oxidationspotentials und destabilisiert sogar das Radikalkation.

Massenspektrometrie

Alle Dithiafulvalene 252 zeigen im Massenspektrogramm das gleiche Zerfallsmuster, das in Schema 3 angegeben ist.

Schema 3: Massenspektrum von 252



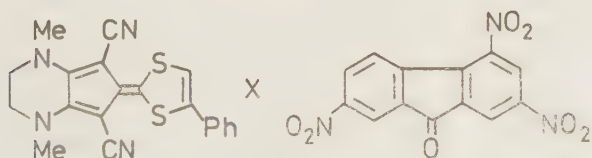
Die relativ hohe Stabilität der Radikalkationen von 252 zeigt sich daran, daß in allen Fällen auch das doppelt ionisierte Ion M^{++} nachgewiesen werden konnte. Für die Entmethylierung zu M-15 taucht in allen Spektren ein metastabiler Peak auf, ebenso für die Abspaltung eines Ethoxyradikals aus 252a (M-35: 10%; $m^* = 384$). Die übrigen Bruchstücke (M = 134, 121, 102, 76) sind auf intramolekulare Cycloreversionen zurückzuführen. Tabelle 54 gibt einen Überblick über die Intensität der Signale.

Tabelle 54: Massenspektren von 252:
Masse in [u] (Intensität in %)

Masse	252a	252b	252c
M^+	470 (25)	442 (100)	376 (100)
M^{++}	235 (6)	221 (10)	188 (15)
M-15	455 (10)	427 (20)	361 (20)
m^*	440.5	412.5	346.6
M-134	336 (3)	308 (10)	242 (5)
134	(6)	(15)	(10)
121	(20)	(30)	(25)
102	(70)	(85)	(15)
76	(70)	(50)	(10)

3.2.4 CT-Komplexe

Wie die Arylfulvene 133 und 135 bilden auch die Dithiafulvalene 250, möglicherweise aufgrund ungünstiger Kristallpackungseffekte, keine CT-Komplexe mit TCNQ, wohl aber mit Trinitrofluorenon. Man erhält den Komplex 255 in 93% Ausbeute in Form dunkelgrüner verfilzter Nadeln.



255

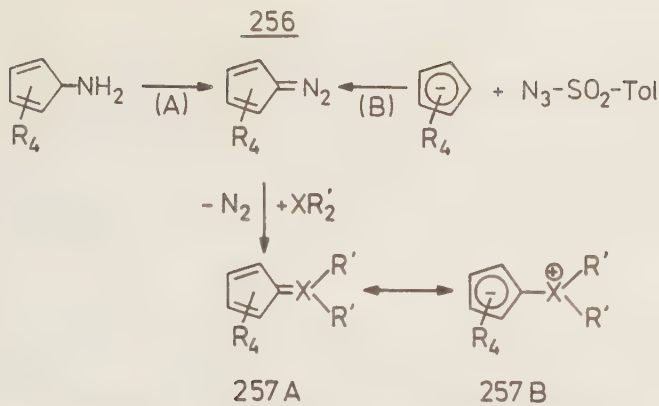
Der CT-Komplex zerfällt allerdings beim Verdünnen der Lösung in die Edukte. Das IR-Spektrum besteht aus einer Überlagerung der Spektren von 252c und TNF. Ebenso erkennt man im Cyclovoltammogramm nur die unveränderten Oxidations- und Reduktionspotentiale der Edukte. Die Leitfähigkeit des Komplexes 255 beträgt bei Raumtemperatur $2 \cdot 10^{-14}$ S/cm, es ist also ein Isolator. Die Photoleitfähigkeit des Komplexes wurde nicht untersucht.

4. Cyclopentadienylide

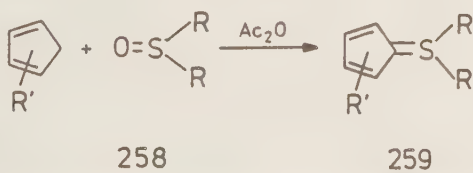
4.1 Literaturübersicht

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, nimmt der Anteil polarer Grenzstrukturen am Grundzustand von 10% bei Alkylfulvenen über 25% bei 6-Aminofulvenen bis auf 88% bei Cyclopentadienyliden zu. Dies erklärt das große Dipolmoment ($\mu = 7.0$ D) des Triphenylphosphoniumcyclopentadienylids³⁶ und dessen Reaktionsverhalten, das dem eines aktivierten Aromaten entspricht.

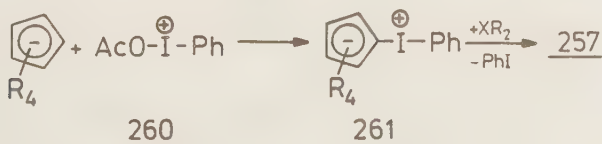
Die Synthese der Ylide wird nach unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Von hochsubstituierten stabilen Diazocyclopentadienen ausgehend, die man entweder durch Diazotierung der entsprechenden Aminocyclopentadiene²³⁰ (Weg A) oder durch Diazogruppenübertragung²³¹ (Weg B) erhält, gelangt man durch Umsetzung mit Nucleophilen vom Typ XR_2 ($X = S, Se, Te, NR, PR, AsR, SbR, BiR$) unter Stickstoffabspaltung zu den Cyclopentadienyliden^{37-39,232} 257.



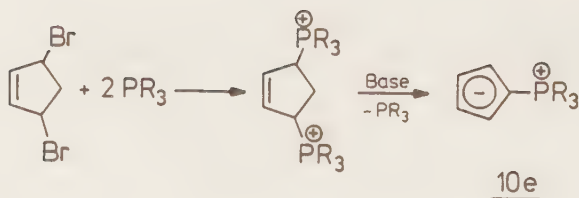
Im Falle der Schwefelylide bietet auch die Kondensation der Cyclopentadiene mit Dialkylsulfoxiden 258 in Essigsäureanhydrid einen Zugang zum Ylid^{32,233} 259.



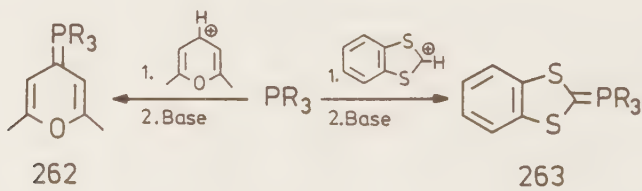
Bei oxidationsunempfindlichen Cyclopentadienylanionen ($\text{R} = \text{CN}, \text{COOR}'$) ist die Umsetzung mit Diacetoxyjodbenzol²³⁴ (260) zu Iodonium-Yliden 261 möglich, die mit Nucleophilen unter Austritt von Iodbenzol zu den Yliden 257 reagieren²³⁵.



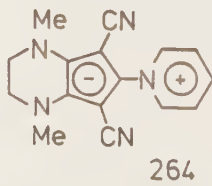
Die einfachste Methode ist die Umsetzung von halogenierten Cyclopentadienen mit Nucleophilen vom Typ XR_2 und anschließende Deprotonierung der Bisoniumsalze³²⁻³⁵.



Äquivalent dazu ist die Reaktion von Nucleophilen wie Triphenylphosphin mit stabilen Carbeniumionen, die nach Deprotonierung die Pyranylide²³⁶ 262 oder Benzodithiolylide²³⁷ 263 ergibt.



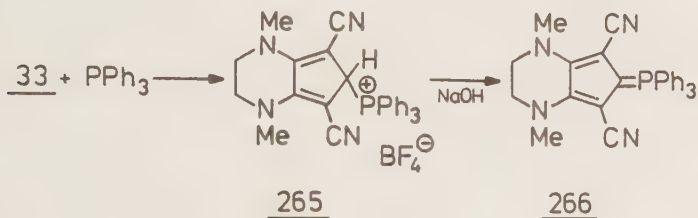
Nach dieser Methode synthetisierte Geßner¹⁰⁶ durch Umsetzung des Cyclopentapyrazinylkations 33 mit Pyridin das Pyridinium-Ylid 264. Es konnte allerdings nicht in reiner Form erhalten werden.



Auf gleichem Wege sollten auch Phosphonium-Ylide zugänglich sein.

4.2 Synthese des Phosphoniumylids 266

Setzt man das Kation 33 mit einer Lösung von Triphenylphosphin in Acetonitril um, so bildet sich das Phosphoniumsalz 265. Es wird in 80% Ausbeute in Form schwach gelber Quader isoliert (spektroskopische Daten siehe Tabelle 55).



Im Zweiphasensystem Methylenchlorid / 2 N Natronlauge wird 265 zum Ylid 266 deprotoniert. Man erhält es in 60% Ausbeute in Form orangeroter, an Luft stabiler Quader (spektroskopische Daten siehe Tabelle 55).

Analog erhält man bei Umsetzung des Kations 33 mit Triethylphosphit in Anwesenheit von Natriumjodid im Sinne einer Michaelis-Arbusow-Reaktion die Dialkoxyphosphinylverbindung 267 in 66% Ausbeute als gelbe Quader (spektroskopische Daten siehe Tabelle 55).

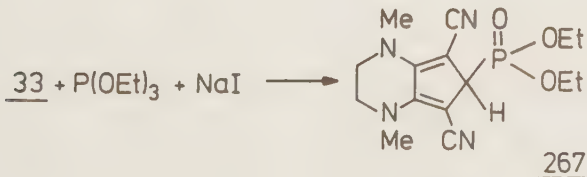


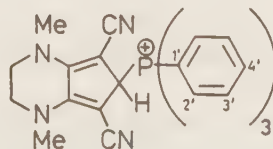
Tabelle 55: Spektroskopische Daten von 265 - 267

Verb.	IR (KBr) ν [cm^{-1}]	UV/Vis λ_{max} [nm] (lg ϵ)
265	2186 s; 1608 s; 1440 m; 1110 s; 1083 s; 996 m; 724 m;	220 (4.66); 270 (4.22); 276 (4.24); 288s (4.16); 325s (2.98); 437 (3.03); (H_2SO_4)
266	2183 s; 1622 m; 1514 m; 1441 m; 1265 m; 1227 m; 1190 m; 1106 m;	224 (4.61); 266 (4.02); 273 (3.99); 311 (4.06); 398 (3.98); (CH_2Cl_2) 223 (4.66); 298s (4.17); 309 (4.28); 324s (4.21); 386 (3.76); (CH_3CN) 225 (4.66); 298s (4.19); 310 (4.34); 324 (4.26); 376 (3.36); (MeOH)
267	2187 s; 1601 s; 1363 s; 1239 s; 1047 s; 1017 s;	228 (4.26); 314 (4.20); 325 (4.17); 360 (3.71); (CH_2Cl_2)
	$^1\text{H-NMR}$ δ [ppm]	
265	3.23 mc 10H NMe, H-2,3; 7.53 - 8.13, m 15H Ph;	5.84 d $J_{\text{P-H}}=9$ Hz 1H H-6 (CF_3COOH)
266	2.98 bs 10H NMe, H-2,3;	7.35 - 7.77 m 15H Ph (CDCl_3)

Fortsetzung von Tabelle 55:

Verb.	$^1\text{H-NMR}$	δ [ppm]	(CDCl_3)		
267	1.40 t $J^3_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$;		$J^4_{\text{P-H}} = 1 \text{ Hz}$	6H	OCH_2CH_3 ;
	3.25 s			4H	H-2,3
	3.29 s			3H	NMe
	3.77 d $J^2_{\text{P-H}} = 28 \text{ Hz}$			1H	H-6
	4.22 q $J^3_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$;		$J^3_{\text{P-H}} = 8 \text{ Hz}$	2H	OCH_2CH_3 ;

Verb.	$^{13}\text{C-NMR}$				
	δ [ppm]	$J_{\text{C-P}}$ [Hz]			
265	40.68 q		NMe		
	43.93 d	48.2	C-6		
	49.64 t		C-2,3		
	69.21 s	7.3	C-5,7		
	118.16 s	83.0	C-1'		
	118.22 s	2.4	CN		
	131.74 d	12.8	C-3'	137.54 s	2.4 C-4'
	135.36 d	8.5	C-2'	156.09 s	4.3 C-4a,7a
	(CF_3COOD)				
266	42.06 q		NMe	122.03 s	91.9 C-1'
	49.91 t		C-2,3	129.26 d	12.6 C-3'
	78.74 s	125.7	C-6 ^{a)}	131.88 s	10.2 C-4a,7a
	85.93 s	10.1	C-5,7	133.78 d	<4 C-4'
	118.40 s	<4	CN	134.19 d	10.3 C-2'
	(CDCl_3 ; -40 °C)				
	^{a)} Signal teilweise von Lösungs- mittelresonanzen verdeckt				

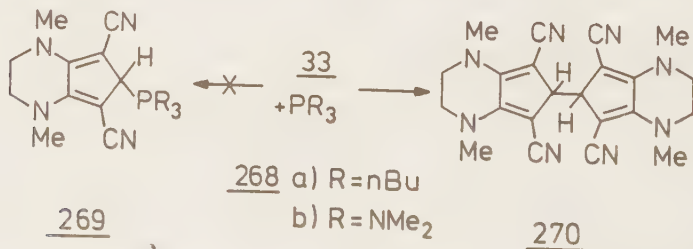


Fortsetzung von Tabelle 55:

Verb.		$^{13}\text{C-NMR}$		$J_{\text{C-P}}$ [Hz]			
		δ [ppm]					
267	16.40	q	5.5	OCH_2CH_3	63.37	t	7.3 OCH_2CH_3
	39.65	q		NMe	74.12	s	9.8 C-5,7
	47.16	d	145.3	C-6	117.92	s	2.4 CN
	48.58	t		C-2,3	151.23	s	7.3 C-4a,7a
$^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ δ [ppm]							
265	25.34	ppm			(CF_3COOD)		
266	10.11	ppm			(CDCl_3 ; -40°C)		
267	20.25	ppm	$J_{\text{P-H}} = 30$ Hz		(CDCl_3)		

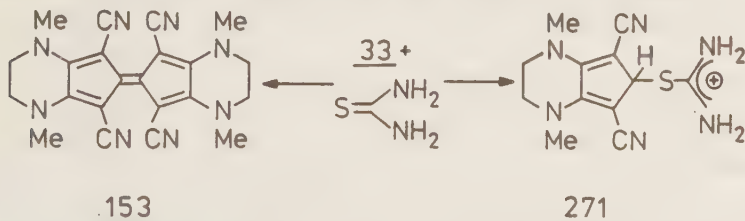
4.3 Weitere Versuche zur Synthese von Cyclopentdienyliden

Setzt man das Kation 33 bei -40°C mit Tributylphosphan (268a) an Stelle von Triphenylphosphan um, so erfolgt nicht die Reaktion zum Phosphoniumsalz 269, sondern es tritt Reduktion zum Dimeren 270 ein.



270 entsteht auch bei Umsetzung von 33 mit Hexamethylphosphorsäuretrisamid (268b). Geßner erhielt 270 bei der Reaktion von 33 mit Jodid als Reduktionsmittel.

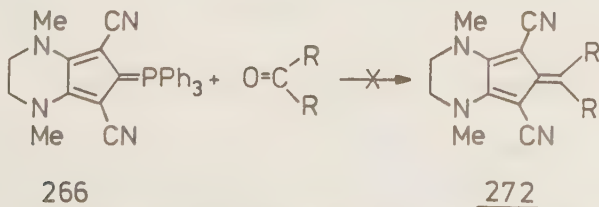
Die Synthese von Sulfoniumyliden wurde mit 95 und Dimethylsulf-oxid in Essigsäureanhydrid²³³ oder mit Carbodiimid²³⁸ versucht; es erfolgte aber keine Reaktion. Bei der Umsetzung von 33 mit Thioharnstoff wurde nicht wie bei Hartke²³² das Thiuroniumsalz 271 erhalten. Vielmehr wirkte der Thioharnstoff als Base und deprotonierte 33 zum Carben. Dieses dimerisierte zu 153.



153 wird auch an Stelle des erwarteten Iodoniumylids bei Umsetzung des Lithiumsalzes von 95 mit Diacetoxyjodbenzol isoliert.

4.4 Umsetzungen von 266 und 267

Erhitzt man 266 in Aceton, so ist auch nach mehreren Tagen keine Umsetzung im Sinne einer Wittig-Reaktion zum Fulven 272 (R = Me) zu erkennen.



Beim Einsatz höhersiedender Lösungsmittel für die Umsetzung mit Fluorenon tritt unter Abspaltung von Triphenylphosphan Dimerisierung des Carbens zu 153 ein. Die entsprechende Dimerisierung ist auch beim Erhitzen von Benzodithiolylyden 263 beobachtet worden²³⁷.

Setzt man 267 nach der Methode von Wittig-Horner mit Butyllithium und Fluorenon um, so kann kein Fulven 272 isoliert werden. Das Reaktionsverhalten von 266 und 267 gegenüber Ketonen entspricht somit genau dem des Triphenylphosphinylids 10e (siehe Einleitung).

4.5 Diskussion der Spektren von 265 - 267

IR-Spektren

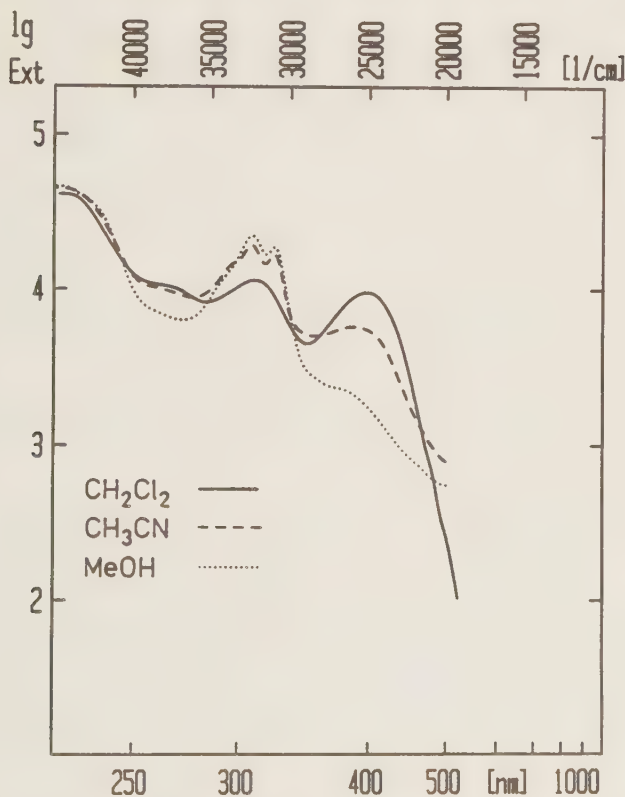
Im IR-Spektrum von 265 und 267 erscheint die Cyanbande bei 2186 bzw. 2187 cm^{-1} und ist somit aufgrund der Acceptorwirkung der Reste in 6- Stellung um 6 bzw. 7 cm^{-1} gegenüber derjenigen von 95 zu höheren Frequenzen verschoben. Beim Ylid 266 liegt die Cyan-Valenzschwingung bei 2183 cm^{-1} .

Die für Triphenylphosphoniumverbindungen typischen IR-Banden²³⁹ von 265 treten bei 1440, 1110, 996 und 724 cm^{-1} auf. Das Ylid 266 hat bei 1227 und 1190 cm^{-1} zwei Banden mittlerer Intensität, die durch Vergleich mit Spektren des Cyclopentadienylids²⁴⁰ 10e der C=P-Schwingung zugeordnet werden können. Beim Phosponat 267 liegt die Resonanz der P=O-Valenzschwingung bei 1239 cm^{-1} , die der P-OEt-Schwingungen bei 1047 und 1017 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren des Ylids 266 zeigen eine ausgeprägte Lösungsmittelabhängigkeit. Das längstwellige Absorptionsmaximum wird beim Übergang vom wenig polaren Methylenchlorid ($\lambda_{\text{max}} = 398\text{ nm}$) zum polareren Acetonitril ($\lambda_{\text{max}} = 386\text{ nm}$) bis zum stark polaren Methanol ($\lambda_{\text{max}} = 376\text{ nm}$) zu immer kürzeren Wellenlängen verschoben. Gleichzeitig nimmt der molare Extinktionskoeffizient von 9500 (Methylenchlorid) auf 2300 (Methanol) ab (Abbildung 8).

Abbildung 8: Lösungsmittelabhängigkeit der UV/Vis-Spektren von 266



Genau das gleiche Verhalten ist vom Cyclopentadienylid 10e beschrieben³⁹. Die negative Solvatochromie ist ein Zeichen dafür, daß bei 266 der angeregte Zustand weniger polar ist als der Grundzustand und daher durch stark polare Lösungsmittel wie Methanol weniger effektiv stabilisiert wird. Der Grundzustand wird also besser durch die Ylidstruktur 273A, der angeregte Zustand durch die des Ylens 273B wiedergegeben.



Das längstwellige Absorptionsmaximum von 266 ist gegenüber dem des Cyclopentadienylids 10e aufgrund der Donor-Acceptor-Substitution um ca. 110 nm (gemessen in Methanol) bathochrom verschoben.

NMR-Spektren

Der Beweis der Ylidstruktur von 266 kann durch Vergleich der ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von 265 und 266 mit denjenigen des Phosphoniumsalzes 274 und dem daraus gebildeten Ylid 275 geführt werden²⁴¹. Die wichtigsten NMR-Daten sind in Tabelle 56 zusammengefaßt.

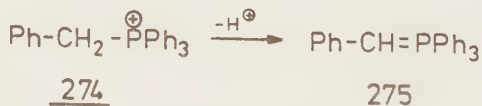


Tabelle 56: ^{13}C -Verschiebungen (δ [ppm]) und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten (J[Hz]) von Phosphoniumsalzen und Yliden

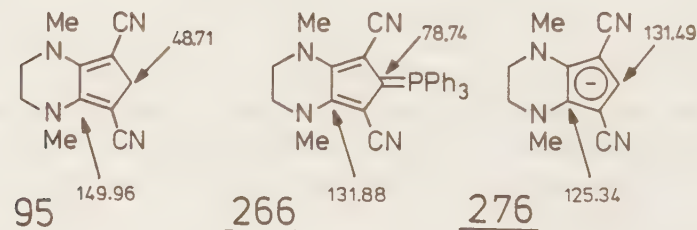
	165		166		174		175	
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J
C-P	43.93	48.2	78.74	125.7	30.3	47.7	28.0	128.0
C-1'	118.16	83.0	122.03	91.9	118.6	86.0	130.4	94.2
C-2'	135.36	8.5	134.19	10.3	135.0	9.7	133.4	9.8
C-3'	131.74	12.8	129.26	12.6	131.4	12.5	129.1	11.7
C-4'	137.54	2.4	133.78	<4	136.5	3.0	131.8	2.9

Die chemischen Verschiebungen der Signale, die von den Kohlenstoffatomen C-1' - C-4' der Triphenylphosphinreste von 265 herrühren, sind praktisch mit denjenigen von 274 identisch. Gleiches gilt für die entsprechenden ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten. Bei den Yliden 266 und 275 sind die Signale der Kohlenstoffatome in o-, m- und p-Stellung gegenüber den Resonanzen in den Phosphoniumsalzen um 2-4 ppm zu höherem Feld verschoben, da die positive Ladung am Phosphoratom durch die benachbarte negative Ladung kompensiert wird. Charakteristisch für den Übergang vom Phosphoniumsalz zum Ylid ist die starke Tieffeldverschiebung der Resonanz des ipso-Kohlenstoffatoms²⁴¹. Diese Verschiebung beträgt bei 274/275 11.8 ppm. Beim Übergang von 165 auf 166 fällt die Änderung wegen des Donoreffekts der vinylogenen Aminogruppen weniger deutlich aus ($\Delta\delta = 3.9$ ppm).

In beiden Fällen erhöht sich die P-C-Kopplungskonstante um ca. 8 Hz. Am meisten ändert sich die Kopplungskonstante an C-6 (265/266) bzw. C-1 (274/275), nämlich um 77.5 bzw. 80.3 Hz. In einer Vielzahl von Fällen konnte gezeigt werden, daß die Größe der P-C-Kopplung dem s-Charakter des Kohlenstoffhybrids der P-C-Bindung proportional ist²⁴². Die mit 126-128 Hz sehr großen Kopplungskonstanten sprechen deshalb eindeutig für sp^2 -Hybridisierung, d.h. der Ylid-Kohlenstoff besitzt trigonalplanare Konformation und das freie Elektronenpaar befindet sich in einem dazu senkrechten p-Orbital. Diese räumliche Anordnung konnte bei Yliden durch Röntgenstrukturanalysen bewiesen werden²⁴³.

Daß die negative Ladung nicht an C-6 lokalisiert, sondern im Cyclopentadienring verteilt ist, zeigen am besten die chemischen Verschiebungen von C-4a/7a und C-6 in Abbildung 9.

Abbildung 9: ^{13}C -Verschiebungen bei Cyclopentapyrazinen ($\delta[\text{ppm}]$)



Die chemischen Verschiebungen für C-6 und C-4a liegen bei 266 zwischen den Werten des Cyclopentapyrazins 95 und denen des Kaliumsalzes 276, was für einen erheblichen Anteil der polaren Grenzstruktur 266B am Grundzustand von 266 spricht.

Auch die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen beim Übergang vom Phosphoniumsalz zum Ylid eine starke Hochfeldverschiebung der Phosphorresonanz. Diese beträgt bei 274/275 16.2 ppm, beim Übergang von 265 ($\delta = 25.34 \text{ ppm}$) auf 266 ($\delta = 10.11 \text{ ppm}$) 15.2 ppm.

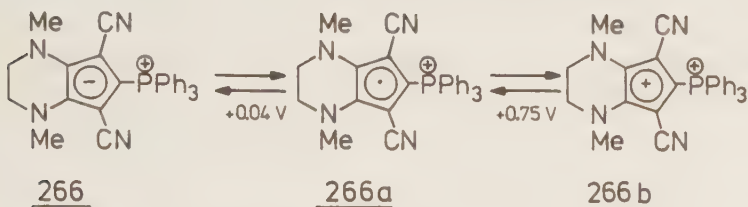
Im ^1H -NMR-Spektrum von 267 erhält man für das Proton H-6 aufgrund der Kopplung mit dem benachbarten Phosphor ein Dublett mit $J_{\text{P-H}}^2 = 28 \text{ Hz}$. Ebenso zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Dublettsignal bei 20.25 ppm mit im Rahmen der Meßgenauigkeit identischer Kopplungskonstante ($J = 30 \text{ Hz}$).

Cyclovoltammetrie

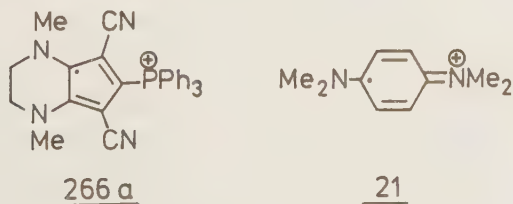
Aus UV/Vis- und NMR-Spektren ist klar ersichtlich, daß der Grundzustand von 266 am besten als ein mit dem Phosphoniumrest acceptor-substituiertes Cyclopentadienylanion beschrieben wird (266B).

276, das Kaliumsalz des Cyclopentapyrazins 95, zeigt im Cyclovoltammogramm eine irreversible Oxidation bei -0.50 V (vs. Ag/Ag^+)¹⁰⁶. Demgegenüber treten bei der elektrochemischen Oxi-

dition des Ylids 266 zwei reversible (Einelektronen-)Übergänge bei +0.04 V und +0.75 V auf. 266 kann also nicht nur zum stabilen Radikalkation 266a, sondern sogar zum Dikation 266b oxidiert werden.

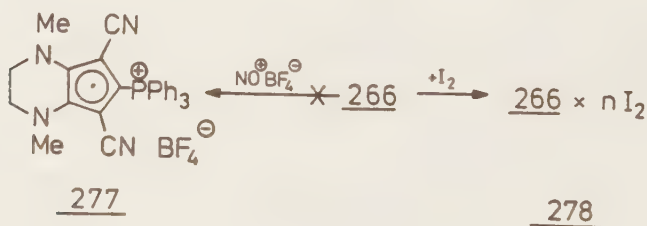


Das erste Oxidationspotential ist wesentlich höher als das beim Kaliumsalz 276, da durch die Substitution mit einem Phosphoniumrest in 6-Stellung die Elektronendichte im Cyclopentadienring verringert wird (siehe auch ^{13}C -NMR-Spektren). Erstaunlich groß ist die Stabilität dieses Radikalkations. So beträgt K_{SEM} bei 266 $1.1 \cdot 10^{12}$, während für 276 $K_{\text{SEM}} < 10^2$ angenommen werden muß¹⁰⁶. Die Stabilität von 266a ist somit auch 10^6 -mal größer als die des Radikalkations von TTF. Die Ursache hierfür ist wohl in der Merostabilisierung⁶²⁻⁶⁴ von 266a zu suchen, die sich auch in der strukturellen Verwandtschaft mit dem Wurster-schen Radikalkation 21 ($K_{\text{SEM}} = 1.0 \cdot 10^{10}$) zeigt.



4.6 Radikalsalze von 266

Die Oxidation von 266 zum Radikalkation wurde nicht nur elektrochemisch durchgeführt. Versetzt man eine Lösung von 266 bei 0 °C mit Nitrosyltetrafluoroborat, so färbt sich die Reaktionslösung rasch braun und es tritt Zersetzung, nicht Reaktion zu 277 ein.



Bei der Umsetzung mit 1.5 Äquivalenten Jod erhält man ein braunes Kristallpulver 278, für das sich aus den Analysendaten die Zusammensetzung $(\text{266})_2 \text{I}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet (spektroskopische Daten siehe Tabelle 57).

Tabelle 57: Spektroskopische Daten von 278

IR (KBr) $\nu [\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\lg \epsilon)$
2196 s; 1623 s; 1585 m; 1437 m; 1367 m; 1106 m;	292 (4.76); 303 (4.83); 318 (4.74); 343 (4.10); 523 (3.31);

Im IR-Spektrum von 278 ist die Cyanbande gegenüber derjenigen in 266 um 13 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben ($\nu_{\text{CN}} = 2196\text{ cm}^{-1}$), was für das Vorhandensein einer positiven Ladung im Cyclopentadienteil spricht. Im Kation 33 findet sich die Cyanbande bei 2210 bzw. 2220 cm^{-1} . Die Banden der $\text{C}=\text{P}$ -Valenzschwingung bei 1227 und 1190 cm^{-1} fehlen, wie es für die $\text{C}-\text{P}$ -Einfachbindung in Struktur 266a zu erwarten ist.

In Folge des Radikalcharakters von 278 konnten keine ^1H -NMR-Spektren erhalten werden.

Setzt man 166 bei 0°C mit einer Suspension von TCNQ um, so erhält man nach zwei Stunden ein schwarzes Kristallpulver (279). 279 konnte nicht analysenrein erhalten werden, da es sich beim Umkristallisieren rasch zersetzt (spektroskopische Daten siehe Tabelle 58).

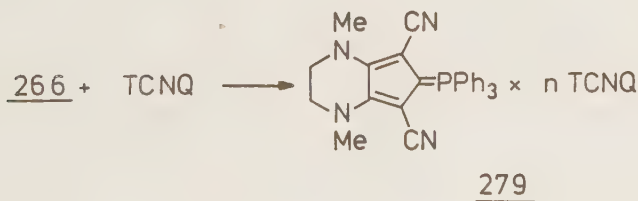


Tabelle 58: Spektroskopische Daten von 279

IR (KBr) $\nu [\text{cm}^{-1}]$	UV/Vis (DMSO) $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$
2197 m; 2180 sh; 1596 s; 1420 m; 1368 m;	312; 327; 346; 493s; 748; 768; 828; 850;

Der Grad des Charge-Transfers vom Ylid auf das TCNQ läßt sich aus dem Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der Bande bei 850 nm ($\epsilon = 2000$) von 279 und der des Lithiumsalzes von TCNQ²⁴⁴ bei 845 nm ($\epsilon = 43500$) berechnen. Hieraus ergibt sich ein Ladungsübergang von etwa 5%, wenn man annimmt, daß 279 ein 1:1-Komplex von 166 und TCNQ ist. Beim TTF-TCNQ-Komplex beträgt der Ladungsübergang 59%²⁴⁵.

Die elektrische Leitfähigkeit des Komplexes 279 beträgt lediglich $3.7 \cdot 10^{-14}$ S/cm. Dies dürfte vor allem auf die wegen der sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphoniumgruppe ungünstige Kristallpackung zurückzuführen sein, da die Kristallstruktur in hohem Maße die Leitfähigkeit bestimmt²⁴⁶.

C Experimenteller Teil

Analytik

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WP 80 (80 MHz). Gemessen gegen Tetramethylsilan als internen Standard.

¹³C-NMR-Spektren: Bruker WP 80 (20.15 MHz), Varian XL-100 (25.15 MHz). Gemessen gegen Tetramethylsilan als internen Standard.

¹⁹F-NMR-Spektren: Jeol FX 90 Q (84.25 MHz). Gemessen gegen Trichlorfluormethan als externen Standard.

³¹P-NMR-Spektren: Varian FT 80 A (32.203 MHz). Gemessen gegen 85% H₃PO₄ als externen Standard.

¹¹⁹Sn-NMR-Spektren: Bruker AC-200 (74.545 MHz). Gemessen gegen Tetramethylstannan als externen Standard.

IR-Spektren: Bruker IFS 45.

UV/Vis-Spektren: Zeiss DMR 10.

Massenspektren: AEI MS 902.

Cyclische Voltammetrie: Bioanalytical Systems, CV-1B.

Schmelzpunkte: Büchi SMP-20, Reichert Thermovar; die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen: Mikrochemisches Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Allgemeine experimentelle Hinweise

Die Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Alle Lösungsmittel wurden nach üblichen Standardvorschriften²⁴⁷ absolutiert.

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (Merck); Säulengröße:
Füllhöhe/Durchmesser: 35 cm/ 2cm.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben, so sind die Chemikalien im Handel erhältlich.

1) 1,4-Bis(benzyloxycarbonyl)-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (50)

Eine Lösung von 5.10 g (45.54 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 100 ml wasserfreiem THF wurde portionsweise mit 5.43 g (20.09 mmol) Oxalsäuredibenzylester versetzt. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. wurden langsam 6.25 g (20.00 mmol) Glutarsäuredibenzylester zugetropft. Die gelborange Suspension wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend auf -10 °C abgekühlt und tropfenweise mit 25 ml 2 N Schwefelsäure versetzt. Nach 30 min Rühren wurde das ausgefallene Kaliumsulfat abgesaugt, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Essigsäureethylester umkristallisiert.

Ausb. 2.02 g (27%); farblose verfilzte Nadeln, Schmp. 123-4 °C.

$C_{21}H_{18}O_6$
(366.4)

Ber. C 68.85 H 4.95

Gef. C 68.76 H 4.92

2) 1,4-Dibenzoyl-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (52)

Wie unter 1) beschrieben aus 6.73 g (60.00 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 20 ml wasserfreiem THF, 4.10 ml (4.43 g; 30.30 mmol) Oxalsäurediethylester und 7.60 g (30.01 mmol) 51⁸⁷ in 50 ml THF. Reaktionszeit 3h. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 100 ml Methylenchlorid aufgenommen und mit 50 ml 2 N Schwefelsäure ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen

Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Einengen der Lösung fiel das Produkt als gelbes Pulver an.

Ausb. 1.45 g (16%); gelbe Nadeln (aus Essigester), 202-3 °C.

$C_{19}H_{14}O_4$	Ber. C 74.50 H 4.61
(306.3)	Gef. C 74.50 H 4.78

3) 1,3-Bis(benzolsulfonyl)propan^{98a} (56a)

Eine siedende Lösung von 16.42 g (100.00 mmol) Natriumbenzolsulfinat und 0.2 g Tetrabutylammoniumbromid als PTC-Katalysator in 20 ml Wasser wurde tropfenweise innerhalb 30 min mit 5.20 ml (10.34 g; 51.23 mmol) 1,3-Dibrompropan versetzt. Nach 60 min. Erhitzen auf 100 °C wurde die Lösung auf Raumtemp. abgekühlt und dreimal mit je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt.

Ausb. 14.12 g (87%); farbloses Pulver (aus Ethanol),
Schmp. 124 °C (Lit.^{98a} 125-6 °C).

$C_{15}H_{16}O_4S_2$
(324.4)

4) 1,3-Ditosylpropan^{98b} (56b)

Wie unter 3) beschrieben aus 89.1 g (500.0 mmol) Natrium-p-toluolsulfinat, 1.0 g Tetrabutylammoniumbromid und 26 ml (51.7 g; 256.1 mmol) 1,3-Dibrompropan.

Ausb. 44.7 g (50%); farbloses Pulver (aus Ethanol),
Schmp. 122 °C (Lit.^{98b}: 124-5 °C).

$C_{17}H_{20}O_4S_2$
(352.5)

5) 1,4-Bis(benzolsulfonyl)-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (57a)

Eine Lösung von 2.36 g (21.03 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in wasserfreiem THF wurde mit 1.35 ml (1.47 g; 10.00 mmol) Oxalsäurediethylester und 3.25 g (10.02 mmol) 56a versetzt. Nach 60 min. Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung auf -10 °C abgekühlt und mit 10 ml 2 N Schwefelsäure versetzt. Nach Ausschütteln mit Ether wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Essigester/Petrolether umkristallisiert.

Ausb. 1.93 g (51%); farblose Nadeln, Schmp. 184-6 °C.

$C_{17}H_{14}O_6S_2$	Ber. C	53.96	H 3.72	S 16.95
(378.4)	Gef. C	54.10	H 3.56	S 16.91

6) 1,4-Ditosyl-2,3-dihydroxy-1,3-cyclopentadien (57b)

Wie unter 5) beschrieben aus 11.50 g (102.48 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 200 ml wasserfreiem THF mit 7.00 ml (7.53 g; 51.54 mmol) Oxalsäurediethylester, 17.65 g (50.07 mmol) 56b und 55 ml 2 N Schwefelsäure.

Ausb. 13.90 g (68%); schwach gelbes Kristallpulver (aus Essigester) Schmp. 251-2 °C.

$C_{19}H_{18}O_6S_2$	Ber. C	56.14	H 4.46	S 15.78
(406.5)	Gef. C	56.61	H 4.48	S 15.79

7) 1,3-Bis(benzyloxycarbonyl)-4,9-dihydro-2H-cyclopenta[2,3-b]-chinoxalin (59a)

1.25 g (3.41 mmol) 50 und 0.40 g (3.70 mmol) o-Phenylendiamin wurden in 25 ml THF 90 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Einengen der Lösung i. Vak. wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 1.22 g (80%); gelbe Nadeln, Schmp. 188-9 °C.

$C_{27}H_{22}N_2O_4$	Ber. C 73.96 H 5.06 N 6.39
(438.5)	Gef. C 73.85 H 5.14 N 6.49

8) 1,3-Bis(methoxycarbonyl)-4,9-dihydro-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin (59b)

2.15g (10.00 mmol) 40b⁸⁴ wurden mit 1.10 g (10.17 mmol) o-Phenylendiamin in 30 ml Methanol 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel das Produkt in Form gelber Nadeln aus.

Ausb. 2.73 g (95%); gelbe Nadeln (aus Methanol), Schmp. 228 °C.

$C_{15}H_{14}N_2O_4$	Ber. C 62.93 H 4.93 N 9.79
(286.3)	Gef. C 62.63 H 5.05 N 9.76

9) 1,3-Bis(benzolsulfonyl)-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin (60a)

Wie unter 8) beschrieben aus 0.58 g (1.53 mmol) 57a, 0.17 g (1.60 mmol) o-Phenylendiamin in 6 ml Ethanol. Reaktionszeit 18 h. Umkristallisieren aus Acetonitril.

Ausb. 0.60 g (89%); farblose Nadeln, Schmp. 215 °C.

$C_{23}H_{18}N_2O_4S_2$	Ber. C 61.32 H 4.03 N 6.22 S 14.23
(450.5)	Gef. C 61.49 H 4.03 N 5.94 S 14.30

10) 1,3-Ditosyl-2,3-dihydro-1H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin (60b)

Wie unter 8) beschrieben aus 1.10 g (2.71 mmol) 57b, 0.3 g (2.77 mmol) o-Phenylendiamin in 30 ml Ethanol. Reaktionszeit 18 h. Umkristallisieren aus Acetonitril.

Ausb. 1.05 g (81%); farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 235 °C.

$C_{25}H_{22}N_2O_4S_2$
(478.6)

Ber.	C 62.74	H 4.63	N 5.85	S 13.40
Gef.	C 62.83	H 4.59	N 5.95	S 13.32

11) 1,3-Bis(methoxycarbonyl)-4,11-dihydro-2h-cyclopenta[2,3-b]benzo[g]chinoxalin (61a)

0.80 g (5.06 mmol) 2,3-Diaminonaphthalin wurden mit 1.08 g (5.05 mmol) 40b in 30 ml Methanol 10 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel das Produkt als braunes Pulver aus und wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.53 g (90%); braune Nadeln, Schmp. 220 °C.

$C_{19}H_{16}N_2O_4$
(336.4)

Ber.	C 67.85	H 4.80	N 8.33
Gef.	C 67.79	H 4.81	N 8.31

12) 1,3-Dicyan-4,11-dihydro-2H-cyclopenta[2,3-b]-benzo[g]chinoxalin (61b)

Wie unter 11) beschrieben aus 0.80 g (5.06 mmol) 2,3-Diaminonaphthalin und 1.00 g (5.00 mmol) 49⁷⁴ in 50 ml Methanol. Reaktionszeit 18 h.

Ausb. 0.51g (37%); bräunliche Plättchen (aus DMSO), Schmp. 340 °C (Zers.).

$C_{17}H_{10}N_4$
(270.3)

Ber.	C 75.54	H 3.73	N 20.73
Gef.	C 75.06	H 3.88	N 18.59

13) 1,3-Dicyan-4,9-dihydro-4-phenyl-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin (63)

0.60 g (3.26 mmol) N-Phenyl-o-phenylendiamin wurden in 20 ml Ethanol mit 0.60 g (3.0 mmol) 49 2 h zum Sieden erhitzt. Zur Reinigung wurde der entstandene Niederschlag 2 d mit Acetonitril extrahiert.

Ausb. 0.62 g (67%); braunes Kristallpulver, Schmp. 255 °C.

$C_{19}H_{12}N_4$
(296.3)

Ber.	C 77.01	H 4.08	N 18.91
Gef.	C 76.73	H 4.11	N 18.67

14) 1,3-Bis(methoxycarbonyl)-4,9-dihydro-2-methyl-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin (64a)

1.15 g (5.00 mmol) 62¹⁰³ wurden in 20 ml Methanol mit 0.60 g (5.55 mmol) o-Phenylendiamin 30 min erhitzt. Umkristallisieren aus Methanol.

Ausb. 1.60 g (87%); gelbe verfilzte Nadeln, Schmp. 170-1 °C.

$C_{16}H_{16}N_2O_4$
(300.31)

Ber.	C 63.99	H 5.37	N 9.33
Gef.	C 63.75	H 5.48	N 9.26

MS: Ber. 300.1110 Gef. 300.112

15) 1,3-Bis(methoxycarbonyl)-4,9-dihydro-2,4,9-trimethyl-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin (64b)

1.40 g (10.30 mmol) N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin²⁴⁸ wurden mit 2.30 g (10.09 mmol) 62 und 3 Tropfen konz. Salzsäure in 30 ml Methanol 15 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Ausb. 1.20 g (37%); gelbe, zu Büscheln verwachsene Nadeln, (aus Methanol), Schmp. 149.5-150.0 °C.

$C_{18}H_{20}N_2O_4$
(328.4)

Ber.	C 65.84	H 6.14	N 8.53
Gef.	C 65.94	H 6.00	N 8.35

16) 1,3-Bis(methoxycarbonyl)-4,9-dihydro-4,9-dimethyl-2H-cyclopenta[2,3-b]chinoxalin (64c)

Wie unter 15) beschrieben aus 0.70g (5.15 mmol) N,N-Dimethyl-o-phenylendiamin und 1.10 g (5.14 mmol) 40b in 30 ml Methanol. 5 h Reaktionszeit. Umkristallisieren aus Methanol.

Ausb. 1.52 g (95%); gelbe Nadeln, Schmp. 213 °C.

$C_{17}H_{18}N_2O_4$	Ber. C 64.95 H 5.77 N 8.91
(314.3)	Gef. C 64.69 H 5.71 N 8.88

17) 1,3-Bis(ethoxycarbonyl)-4H-cyclopenta[2,3-b]chin-oxalin (73a)

0.51 g (1.60 mmol) 71a⁷⁹ wurden mit 0.40 g (1.63 mmol) Chloranil in 100 ml Toluol 10 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Ether digeriert und aus Tetrachlormethan umkristallisiert.

Ausb. 0.45 g (90%); rotes Kristallpulver, Schmp. 193 °C.

$C_{17}H_{16}N_2O_4$	Ber. C 63.38 H 5.16 N 8.97
(312.3)	Gef. C 63.05 H 5.07 N 8.82

18) 1,3-Bis(methoxycarbonyl)-2-methyl-4H-cyclopenta[2,3-b]-chinoxalin¹⁰⁹ (74)

Wie unter 17) beschrieben aus 0.76 g (2.50 mmol) 64a und 0.65 g (2.64 mmol) Chloranil in 50 ml Toluol.

Ausb. 0.72 g (94%); rotes Pulver (aus Aceton), Schmp. 220 °C.

$C_{16}H_{14}N_2O_4$
(298.3)

19) 8,10-Bis(ethoxycarbonyl)-7,11-dihydro-7H,11H-naphtho-[1,8-ef]cyclopenta[2,3-b][1,4]diazepin (79a)

4.85 g (20.02 mmol) 40a⁷⁹ wurden in 50 ml Ethanol mit 3.20 g (20.23 mmol) 78 2h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 2.92 g (40%); zinnoberrote Nadeln, Schmp. 172.5-173.5 °C.

$C_{21}H_{20}N_2O_4$	Ber. C 69.22 H 5.53 N 7.69
(364.4)	Gef. C 69.21 H 5.50 N 7.83

20) 8,10-Bis(methoxycarbonyl)-7,11-dihydro-7H,11H-naphtho-
[1,8-ef]cyclopenta[2,3-b][1,4]diazepin (79b)

Wie unter 19) beschrieben aus 1.60 g (10.11 mmol) 78 und 2.15 g (10.04 mmol) 40b innerhalb 2 h.

Ausb. 1.92 g (57%); gelborange Nadeln (aus Methanol),
Schmp. 210 °C (Zers.).

$C_{19}H_{16}N_2O_4$	Ber. C 67.85 H 4.80 N 8.33
(336.4)	Gef. C 67.78 H 4.72 N 8.17

21) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclo-
penta[2,3-b]pyrazin (97a)

1.21 g (5.00 mmol) 40a wurden mit 0.35 ml (0.31 g; 5.24 mol)
89a in 30 ml Ethanol 16 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.
Das beim Einengen der Lösung ausgefallene Produkt wurde abge-
saugt, mit Ether gewaschen und aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 1.05 g (79%); honiggelbe Rhomben, Schmp. 167.5-168.5 °C.

$C_{13}H_{18}N_2O_4$	Ber. C 58.64 H 6.81 N 10.52
(266.3)	Gef. C 58.98 H 7.11 N 10.77

22) 1,2,3,4-Tetrahydro-5,7-bis(benzolsulfonyl)-6H-cyclo-
penta[2,3-b]pyrazin (97b)

Eine Lösung von 1.90 g (5.02 mmol) 57a in 30 ml heißem Ethanol
wurde mit 0.35 ml (0.31 g; 5.24 mmol) 89a versetzt. Der sofort
entstandene farblose Niederschlag des Ammoniumsalzes ging rasch
wieder in Lösung. Nach 5 min begann die Bildung eines gelben

Niederschlags. Die Lösung wurde weitere 30 min erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 1.62 g (80%); beige Nadeln, Schmp. 186-7 °C (Zers.).

$C_{19}H_{18}N_2O_4S_2$	Ber. C 56.70	H 4.51	N 6.96	S 15.93
(402.5)	Gef. C 56.77	H 4.62	N 7.00	S 16.05

23) 5,7-Bis(methoxycarbonyl)-1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (98)

2.15 g (10.04 mmol) 40b wurden mit 1.10 ml (0.91 g; 10.36 mmol) Dimethylethylendiamin und 3 Tropfen konz. Salzsäure in 25 ml Methanol 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der sofort gebildete Niederschlag des Ammoniumsalzes löste sich dabei langsam auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 2.02 g (75%); gelbliche Nadeln, Schmp. 152-4 °C.

$C_{13}H_{18}N_2O_4$	Ber. C 58.64	H 6.81	N 10.52
(266.3)	Gef. C 58.71	H 6.80	N 10.44

24) 1,2,3,4-Tetrahydro-5,7-bis(methoxycarbonyl)-1,4,6-trimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (99)

4.00 g (17.54 mmol) 62 wurden mit 2.00 ml (1.66 g; 18.83 mmol) N,N'-Dimethylethylendiamin und 5 Tropfen konz. Salzsäure 3 h zum Sieden erhitzt. Der beim Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (Kieselgel/Essigester) und zur Analyse aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 3.45 g (70%); gelbliche Nadeln, Schmp. 94.5-95.0 °C.

$C_{14}H_{20}N_2O_4$	Ber. C 59.99	H 7.19	N 9.99
(280.3)	Gef. C 59.82	H 7.08	N 10.00

25) 1,2,3,4-Tetrahydro-5,7-bis(methoxycarbonyl)-1,6-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (100)

1.14 g (5.00 mmol) 62 wurden mit 0.50 ml (0.43 g; 5.80 mmol) N-Methylethylendiamin und 3 Tropfen konz. Salzsäure 3 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Ausb. 1.32 g (97%); gelbe Nadeln (aus Methanol), Schmp. 93 °C.

$C_{13}H_{18}N_2O_4$	Ber. C 58.64 H 6.81 N 10.52
(266.3)	Gef. C 58.62 H 6.86 N 10.68

26) 6,8-Bis(ethoxycarbonyl)-2,3,4,5-tetrahydro-7H-cyclopenta[2,3-b]-1H-[1,4]diazepin (102)

2.42 g (10.00 mmol) 40a wurden in 30 ml Ethanol mit 0.85 ml (0.75 g; 10.12 mmol) 101 versetzt und 2 h zum Sieden erhitzt. Das ausgefallene Ammoniumsalz wurde abgesaugt und portionsweise zu 10 ml auf 150 °C erhitztes Glykol gegeben. Nach Ausbildung einer klaren roten Lösung (ca. 15 min) wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemp. abgekühlt. Das dabei ausgefallene Produkt wurde aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausb. 1.33 g (48%); leicht gelbliche Säulen, Schmp. 129-130 °C.

$C_{14}H_{20}N_2O_4$	Ber. C 59.99 H 7.19 N 9.99
(280.3)	Gef. C 60.17 H 7.20 N 9.71

27) 1,2-Bis[1'-(5',7'-bis(ethoxycarbonyl)-1',2',3',4'-tetrahydro-2'H-cyclopenta[2,3-b]pyrazinyl)]ethan (108a)

a) Zu 0.75 ml (0.75 g; 5.13 mmol) 105 in 10 ml Ethanol wurde langsam eine Lösung von 2.42 g (10.00 mmol) 40a in 30 ml Ethanol getropft. Die Mischung wurde 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, der dabei gebildete Niederschlag abgesaugt und aus Chloroform/Essigester umkristallisiert.

Ausb. 2.10 g (75%); farblose zu Büscheln verwachsene Nadeln,
Schmp. 273-275 °C.

$C_{28}H_{38}N_4O_8$
(558.6)

Ber. C 60.20 H 6.86 N 10.03
Gef. C 60.22 H 6.60 N 10.08

b) Zu einer Lösung von 2.50 g (10.08 mmol) Nickelacetattetrahydrat in 40 ml 50proz. Ethanol wurden langsam 1.50 ml (1.50 g; 10.26 mmol) 105 getropft und der pH-Wert der Lösung mit Essigsäure auf ca. 5 eingestellt. Zu der siedenden tiefblauen Lösung des Amminkomplexes wurden langsam innerhalb 3 h 2.42 g (10.00 mmol) 40a in 150 ml Ethanol getropft. Dabei entfärbte sich die Lösung und ein farbloser Niederschlag fiel aus, der in seinen spektroskopischen Daten mit dem nach Methode 27a) erhaltenen 108a übereinstimmt.

Ausb. 4.00 g (72%).

28) 1,2-Bis[1'-(5',7'-bis(methoxycarbonyl)-1',2',3',4'-tetrahydro-2'H-cyclopenta[2,3-b]pyrazinyl)]ethan (108b)

Wie unter 27a) und b) beschrieben aus 0.75 ml (0.75 g; 5.13 mmol) 105 und 2.14 g (10.00 mmol) 40b in 20 ml Methanol.

Ausb. 2.1 g (84%); farblose Nadeln (aus DMF), Schmp. 267 °C.

$C_{24}H_{30}N_4O_8$
(502.5)

Ber. C 57.36 H 6.02 N 11.15
Gef. C 57.10 H 6.17 N 11.16

29) 2,2-Di-n-butyl-4,6-bis(ethoxycarbonyl)-5H-cyclopenta[d]-1,3,2-dioxastannol (117a)

2.42 g (10.00 mmol) 40a wurden in 20 ml wasserfreiem THF gelöst, mit 2.30 g (20.50 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat versetzt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde zu dieser Suspension eine Lösung von 3.10 g (10.14 mmol) 116 in 10 ml THF getropft. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die

Reaktionsmischung mit Wasser/Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 4.40 g (93%); farbloses Pulver, Schmp. 204-5 °C.

$C_{19}H_{30}O_6Sn \cdot H_2O$	Ber. C 47.33	H 6.48
(473.1)	Gef. C 47.11	H 6.17

30) 2,2-Di-n-butyl-4,6-bis(methoxycarbonyl)-5H-cyclopenta[d]-1,3,2-dioxastannol (117b)

Wie unter 29) beschrieben aus 2.14 g (10.00 mmol) 40b, 2.30 g (20.50 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat und 3.10 g (10.14 mmol) 116 innerhalb 3h.

Ausb. 3.52 g (76%); schwach gelbliches Pulver (aus Methanol), Schmp. 112 °C.

$C_{17}H_{26}O_6Sn \cdot H_2O$	Ber. C 44.09	H 6.09
(463.1)	Gef. C 44.24	H 6.06

31) 2,2-Di-n-butyl-4,6-dicyan-5H-cyclopenta[d]-1,3,2-dioxastannol (117c)

Wie unter 29) beschrieben aus 1.48 g (10.00 mmol) 49, 2.30 g (20.50 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat und 3.10 g (10.14 mmol) 116 innerhalb 10 h.

Ausb. 3.42 g (90%); gelbliches Pulver aus Methanol), Schmp. 252 °C.

$C_{15}H_{20}N_2O_2Sn$	Ber. C 47.53	H 5.32	N 7.39
(379.0)	Gef. C 47.62	H 5.36	N 7.24

32) 6-Cinnamyliden-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (133)

2.00 g (10.00 mmol) 95⁷⁴ wurden mit 1.25 ml (1.33 g; 10.00 mmol) 132, 0.2 ml Piperidin und 0.3 ml Eisessig in 30 ml Benzol 16 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 1.00 g (32%); orangerote Nadeln, Schmp. 224 °C.

$C_{20}H_{18}N_4$	Ber. C 76.41 H 5.77 N 17.82
(314.4)	Gef. C 76.48 H 5.78 N 17.98

33) 6,6'-Terephthalyliden-bis(5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (135)

Wie unter 32) beschrieben aus 2.00g (10.00 mmol) 95 und 0.70 g (5.22 mmol) 134 während 20 h.

Ausb. 1.71 g (68%); orangerotes Pulver (aus DMSO),
Schmp. 309 °C.

$C_{30}H_{26}N_8 \cdot H_2O$	Ber. C 69.75 H 5.46 N 21.69
(498.6)	Gef. C 70.07 H 5.42 N 21.67

34) 5,7-Dicyan-6-(4'-hydroxy-1-benzyliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (137a)

Wie unter 32) beschrieben aus 1.00 g (5.00 mmol) 95 und 0.65 g (5.33 mmol) 136a innerhalb 5 h.

Ausb. 1.32 g (85%); gelbes Pulver (aus Acetonitril),
Schmp. 251-2 °C.

$C_{18}H_{16}N_4O$	Ber. C 71.04 H 5.30 N 18.41
(304.4)	Gef. C 71.04 H 5.27 N 18.43

35) 5,7-Dicyan-6-(2'-hydroxy-1-benzyliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (137b)

Wie unter 32) beschrieben aus 2.00 g (10.00 mmol) 95 und 0.75 ml (1.27 g; 10.41 mmol) 136b. Reaktionszeit 3 h.

Ausb. 2.62 g (86%); gelbes Pulver (aus Acetonitril),
Schmp. 236 °C.

$C_{18}H_{16}N_4O$	Ber.	C 71.04	H 5.30	N 18.41
(304.4)	Gef.	C 70.77	H 5.24	N 18.44

36) 5,7-Dicyan-6-(2'-methoxy-1-benzyliden)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (137c)

Wie unter 32) beschrieben aus 1.00 g (5.00 mmol) 95 und 0.70 g (5.74 mmol) 136c innerhalb 6 h.

Ausb. 0.82 g (52%); gelbe Nadeln (aus Acetonitril),
Schmp. 265-6 °C.

$C_{19}H_{18}N_4O$	Ber.	C 71.68	H 5.70	N 17.60
(318.4)	Gef.	C 71.73	H 5.60	N 17.46

37) 5,7-Dicyan-6-(4'-dimethylamino-phenylimino)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4,-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (142)

1.00 g (5.00 mmol) 95 wurden in 30 ml Ethanol mit 0.75 g (5.00 mmol) 139²⁴⁹ und 0.1 ml Piperidin 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach weitgehendem Einengen der roten Lösung wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Ether gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausb. 0.91 g (54%); schwarze Nadeln mit grün-metallischem Oberflächenglanz, Schmp. 236-7 °C.

MS (20 eV): m/z (%) = 332 (5) [M^+], 316 (40), 136 (100).

$C_{19}H_{20}N_6$	Ber.	C 68.65	H 6.07	N 25.28
(332.4)	Gef.	C 67.93	H 5.99	N 25.12

38) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-oxo-cyclopenta[2,3-b]pyrazin¹⁰⁶ (144)

2.00 g (10.00 mmol) 95 wurden in 30 ml Benzol und 10 ml Methanol mit 4.50 g (30.00 mmol) 139 und 2 ml 1 M Natriummethanolat-Lösung versetzt. Nach 10 min. Erhitzen zum Sieden wurden 100 ml konz. Salzsäure zugegeben und die Mischung weitere 15 min erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt und aus viel Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 1.4 g (65%); lange orangerote Nadeln, Schmp. > 350 °C

$C_{11}H_{10}N_4O$
(214.2)

(Zers.)

39) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(phenylbenzoyloxy-methylen)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (148)

Eine Lösung von 2.00 g (10.00 mmol) 95 in 50 ml wasserfreiem THF wurde bei -40 °C tropfenweise mit 6.30 ml (10.20 mmol) 1.6M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf 0 °C wurden langsam 1.30 ml (1.57 g; 11.12 mmol) Benzoylchlorid zugetropft und die Lösung 15 min gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -40 °C, Zugabe weiterer 6.30 ml (10.20 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung, Erwärmen auf 0 °C und Zutropfen von 1.30 ml (1.57 g; 11.12 mmol) Benzoylchlorid wurde die Lösung 30 min bei Raumtemp. gerührt. Zum Reaktionsgemisch wurden 30 ml einer ges. Ammoniumchlorid-Lösung gegeben und die Lösung mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die über Magnesiumsulfat getrocknete organische Phase wurde zur Trockene eingeeengt, der Rückstand chromatographisch (Kieselgel; Methylenchlorid : Methanol = 10 : 1) gereinigt und aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert.

Ausb. 2.72 g (66%); gelbes Kristallpulver, Schmp. 292 °C.

$C_{25}H_{20}N_4O_2$
(408.5)

Ber. C 73.51 H 4.94 N 13.72

Gef. C 73.21 H 4.91 N 13.66

- 40) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(o-fluor-phenyl-o-fluorbenzoyloxy-methylen)-6H-cyclopenta[2,3-b]-pyrazin (150)

Wie unter 39) beschrieben aus 2.00 g (10.00 mmol) 95, zweimal 6.90 ml (12.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und zweimal 1.20 ml (1.59 g; 10.05 mmol) 151. Chromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid : Methanol = 20 : 1).

Ausb. 2.93 g (66%); gelbes Kristallpulver (aus Toluol),

Schmp. 228 °C.

$C_{25}H_{18}F_2N_4O_2$	Ber. C 67.56	H 4.08	N 12.61
(444.5)	Gef. C 67.47	H 4.27	N 12.48

- 41) 6-Cinnamyliden-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-2,4,7-trinitrofluorenon-Komplex (165)

Eine heiße Lösung von 0.32 g (1.00 mmol) 133 in 3 ml Acetonitril wurde mit 0.32 g (1.00 mmol) 164 in 2 ml heißem Acetonitril versetzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausb. 0.60 g (94%); dunkelbraune, verfilzte Nadeln mit goldenem Oberflächenglanz, Schmp. 221 °C.

$C_{33}H_{23}N_7O_7$	Ber. C 62.96	H 3.68	N 15.57
(629.6)	Gef. C 63.27	H 3.65	N 15.47

- 42) 6-(3',5'-Di-tert-butyl-cyclohexa-2',5'-dienyliden-4'-on)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (180)

Eine Lösung von 2.85 g (10.00 mmol) 33⁷⁴ in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wurde bei -20 °C tropfenweise mit 1.03 g (5.00

mmol) 2,6-Di-tert-butylphenol, gelöst in 10 ml wasserfreiem Acetonitril, versetzt. Nach 30 min. Rühren bei -30 °C wurden 1.40 ml (1.02 g; 10.05 mmol) Triethylamin zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Dabei erfolgte Farbumschlag von grün nach rot. Nach 16 h wurde der Niederschlag abgesaugt (0.72 g; 36%). Chromatographische Aufarbeitung der Mutterlauge (Kieselgel; Methylenchlorid : Methanol = 25 : 1) lieferte weitere 0.85 g (44%) Produkt.

Ausb. 1.57 g (80%); weinrote Rhomben (aus Acetonitril),

Schmp. 217 °C.

$C_{25}H_{30}N_4O$
(402.5)

Ber.	C 74.59	H 7.51	N 13.92
Gef.	C 74.65	H 7.53	N 13.92

43) 5,7-Bis(ethoxycarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(1,3-dithiolan-2-yliden)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (189a)

1.25 g (9.19 mmol) Ethylentriithiocarbonat^{190b} wurden mit 2.00 ml (2.66 g; 21 mmol) Dimethylsulfat 20 min auf 100 °C erhitzt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in 10.0 ml Eisessig und 2.0 ml Pyridin gelöst, mit 2.10 g (7.13 mmol) 94^{112} versetzt und die Mischung 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 30 ml 2 N Salzsäure zugegeben und die Mischung mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographisch an Kieselgel (Methylenchlorid : Methanol = 10 : 1) gereinigt. Die gelbe Hauptfraktion wurde aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 1.22 g (43%); gelbe goldglänzende Plättchen,

Schmp. 205-6 °C.

$C_{18}H_{24}N_2O_4S_2$
(396.5)

Ber.	C 54.52	H 6.10	N 7.07	S 16.17
Gef.	C 54.46	H 5.99	N 6.86	S 16.16

44) 5,7-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(1,3-dithiolan-2-yliden)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (189b)

Wie unter 43) beschrieben aus 1.25 g (9.19 mmol) Ethylentri-thiocarbonat, 2.00 ml (2.66 g; 21 mmol) Dimethylsulfat und 2.10 g (7.89 mmol) 98. Reinigung durch Extraktion mit Cyclohexan. Ausb. 0.83 g (29%); gelbes Pulver, Schmp. 218 °C (Zers.).

$C_{16}H_{20}N_2O_4S_2$	Ber.	C 52.16	H 5.47	N 7.60	S 17.40
(368.5)	Gef.	C 52.27	H 5.51	N 7.75	S 17.47

45) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(1,3-dithiolan-2-yliden)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (189c)

Wie unter 43) beschrieben aus 2.72 g (20.00 mmol) Ethylentri-thiocarbonat, 2.00 ml (2.66 g; 21 mmol) Dimethylsulfat und 2.00 g (10.00 mmol) 95. Das beim Abkühlen der Lösung ausgefallene Produkt wurde mit Wasser, Isopropanol und Ether gewaschen und aus Chlorbenzol umkristallisiert.

Ausb. 1.40 g (46%); rote Plättchen, Schmp. 297 °C (Zers.).

$C_{14}H_{14}N_4S_2$	Ber.	C 55.60	H 4.67	N 18.53	S 21.20
(302.4)	Gef.	C 55.72	H 4.70	N 18.42	S 21.20

46) 1,4-Bis(ethoxycarbonyl)-5,10-dihydro-phenazin²⁰⁰ (198a)

3.15 g (10.02 mmol) 71a⁷⁹ wurden in 20 ml wasserfreiem DMF mit 4.80 g (40.34 mmol) 196¹⁹⁹ 6 min auf 150°C erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. in 200 ml Wasser gegossen. Der rote Niederschlag wurde abgesaugt und chromatographisch (Kieselgel/Methylenchlorid) gereinigt.

Ausb. 1.3 g (40%); kirschrotes Pulver (aus Etanol),

Schmp. 157-8 °C.

$C_{18}H_{18}N_2O_4$	Ber.	C 66.25	H 5.56	N 8.58
(326.4)	Gef.	C 66.36	H 5.48	N 8.62

47) 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-5,10-dihydro-phenazin (198b)

Wie unter 46) beschrieben aus 2.86 g (10.00 mmol) 59b, 4.80 g (40.34 mmol) 196 bei 10 min Reaktionszeit. Chromatographie an Kieselgel (Methylenchlorid). Umkristallisieren aus Methanol.

Ausb. 1.22 g (40%); rote Fasern, Schmp. 188-9 °C.

$C_{16}H_{14}N_2O_4$
(298.3)

Ber.	C 64.42	H 4.73	N 9.39
Gef.	C 64.47	H 4.74	N 9.14

48) 1,4-Dicyan-5,10-dihydro-phenazin (198c)

Wie unter 46) beschrieben aus 2.20 g (10.00 mmol) 71b¹⁰⁶ und 6.70 g (56.31 mmol) 196 innerhalb 15 h.

Umkristallisieren aus DMF: 0.2 g (9%) 199c, gelbe Nadeln. Rückstand mit Acetonitril extrahieren.

Ausb. 0.65 g (28%); rotes Pulver, sublimiert bei 330 °C.

$C_{14}H_8N_4$
(232.3)

Ber.	C 72.40	H 3.47	N 24.13
Gef.	C 72.20	H 3.55	N 24.21

49) 1,4-Bis(methoxycarbonyl)-phenazin (199b)

0.30 g (1.00 mmol) 198b wurden in 50 ml Toluol mit 0.25 g (1.00 mmol) Chloranil 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether digeriert und aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 0.15 g (51%); zitronengelbe Nadeln, Schmp. 277 °C.

$C_{16}H_{12}N_2O_4$
(296.3)

50) 1,4-Dicyan-phenazin (199c)

Eine Lösung von 0.31 g (1.30 mmol) 198c in 5 ml Methanol wurde mit 0.30 g (1.32 mmol) DDQ in 2 ml Methanol versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Methanol und Ether gewaschen und aus DMSO umkristallisiert.

MS (70 eV): m/z (%) = 230 (100) [M⁺], 204 (20) [M - CN], 203 (20) [M - HCN], 176 (10) [M - HCN - CN], 115 (50) [M⁺⁺].

Ausb. 0.25 g (84%); lange gelbe Nadeln, Schmp. 325-6 °C.

C ₁₄ H ₆ N ₄	Ber. C 73.04 H 2.63 N 24.34
(230.2)	Gef. C 72.74 H 2.63 N 23.99

51) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-6-(dimethylamino-methyliden)-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (205)

0.86 g (5.00 mmol) 204¹⁰⁶ wurden in 2 ml wasserfreiem DMF mit 4.00 g (33.62 mmol) 196 15 min auf 140 °C erhitzt und nach dem Abkühlen in 30 ml ges. Kochsalzlösung gegossen. Das Gemisch wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Essigester/Petrolether umkristallisiert.

Ausb. 0.82 g (70%); dunkelrotes Pulver, Schmp. 215 °C.

C ₁₂ H ₁₃ N ₅	Ber. C 63.42 H 5.77 N 30.82
(227.3)	Gef. C 63.02 H 5.84 N 28.87
MS :	Ber. 227.118 Gef. 227.1171

52) (1,3,3-Trimethyl-indolin-2-yliden)-thioacetaldehyd²⁰⁵ (217)

10.06 g (50.00 mmol) 216²⁵⁰ wurden in 120 ml wasserfreiem Pyridin mit 10.11 g (25.00 mmol) "Lawessons Reagenz"²⁰⁶ versetzt und 90 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung in 500 ml Wasser

gegossen. Der Niederschlag wurde abgesaugt, über Phosphorpentoxid i. Vak. getrocknet und mit 200 ml Cyclohexan heiß extrahiert. Da das Produkt 217 sich schnell zersetzt, wurde es sofort zu 218 weiterverarbeitet.

Ausb. 8.20 g (76%); rote Nadeln mit blauem Metallglanz.

$C_{13}H_{15}NS$
(217.3)

53) 1,3,3-Trimethyl-2-(2-methylthio-ethenyl)-3H-indolinium-iodid²⁰⁵ (218)

8.20 g (37.73 mmol) 217 wurden in 100 ml wasserfreiem Aceton gelöst, mit 3.50 ml (7.98 g; 56.22 mmol) Methyljodid versetzt und 30 min zum Sieden erhitzt. Der entstandene beige Niederschlag wurde abgesaugt und mit Aceton und Ether gewaschen.

Ausb. 11.50 g (85%); beiges Pulver, Schmp. 216 °C.

IR (KBr): = 1549 s, 1521 s, 1480 s, 1295 s, 885 s, 769 m.

UV/Vis (DMSO; qual.): max = 295, 385.

1H -NMR ($[D_6]$ -DMSO): δ = 1.68 s (6H, CMe), 2.72 s (3H, SMe), 3.95 s (3H, NMe), 6.69 d (J = 15 Hz, 1H, CH), 7.48 m (2H, ArH), 7.75 m (2H, ArH), 9.08 d (J = 15 Hz, 1H, CH).

$C_{14}H_{18}INS$
(359.3)

54) 6-(2-(Dimethylhydrazino)ethyliden)-1,4-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (220)

Eine Lösung von 1.00 g (5.00 mmol) 95 in 25 ml wasserfreiem THF wurde bei -40 °C mit 3.15 ml (5.00 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt und 15 min gerührt. Bei -20 °C wurden 0.60 g (6.00 mmol) 219²⁰⁷ in 5 ml Tetrahydrofuran zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt, mit 50 ml konz. Ammoniumchloridlösung versetzt und mit Methy-

lenchlorid ausgeschüttelt. Die über Magnesiumsulfat getrockneten organischen Phasen wurden i. Vak. stark eingengt, der Niederschlag abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert.

Ausb. 1.41 g (99%); oranges Kristallpulver, Schmp. 264-5 °C
(Zers.)

$C_{15}H_{18}N_6$
(282.4)

Ber. C 63.81 H 6.43 N 29.76

Gef. C 63.97 H 6.57 N 29.84

55) 6-(2-Aza-3-dimethylamino-2-propen-1-yliden)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (222)

2.00 g (10.00 mmol) 95 wurden in 10 ml wasserfreiem Isopropanol mit 2.92 g (20.00 mmol) 221²⁰⁸ versetzt und 90 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach Einengen der Reaktionslösung ausgefallene rote Niederschlag wurde mit Cyclohexan extrahiert.
Ausb. 2.60 g (92%); gelboranges Pulver, Schmp. 168 °C.

$C_{15}H_{18}N_6$
(282.4)

Ber. C 63.81 H 6.43 N 29.76

Gef. C 63.67 H 6.60 N 29.67

56) 6-(1,3,3-Trimethyl-2-ethenyliden-indolylden)-5,7-bis-(ethoxycarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (223a)

2.10 (7.14 mmol) 94 wurden in 50 ml wasserfreiem THF suspendiert und bei -20 °C mit einer Lösung von 0.85 g (7.58 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat in 10 ml THF versetzt. Nach Zugabe von 2.57 g (7.15 mmol) 218 wurde das Gemisch auf Raumtemp. erwärmt und anschließend 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Der beim Einengen der

organischen Phase erhaltene Rückstand wurde aus Methanol/Iso-octan umkristallisiert.

Ausb. 1.37 g (40%); orange Rhomben, Schmp. 131-2 °C.

$C_{28}H_{35}N_3O_4$
(477.6)

Ber. C 70.42 H 7.39 N 8.80

Gef. C 70.23 H 7.40 N 8.75

57) 6-(1,3,3-Trimethyl-2-ethenyliden-indolylden)-5,7-bis-(methoxycarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (223b)

Wie unter 56) beschrieben aus 2.67 g (10.00 mmol) 98, 1.20 g (10.70 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat und 3.60 g (10.03 mmol) 218. Umkristallisieren aus Essigester/Cyclohexan.

Ausb. 2.12 g (47%); rote Plättchen, Schmp. 180-1 °C.

$C_{26}H_{31}N_3O_4$
(449.6)

Ber. C 69.47 H 6.95 N 9.35

Gef. C 69.71 H 6.95 N 9.39

58) 6-(1,3,3-Trimethyl-2-ethenyliden-indolylden)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta-[2,3-b]pyrazin (223c)

Wie unter 56) beschrieben aus 1.00 g (5.00 mmol) 95, 0.60 g (5.36 mmol) Kalium-tert-butylalkoholat und 1.80 g (5.01 mmol) 218. Der Niederschlag wurde chromatographisch (Kieselgel; Methanol : Methylenchlorid = 1 : 1) gereinigt und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 0.77 g (40%); rotvioletttes Pulver, Schmp. 280 °C (Zers.).

$C_{24}H_{25}N_5$
(383.5)

Ber. C 75.17 H 6.57 N 18.26

Gef. C 75.22 H 6.59 N 18.22

59) 2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-(ethenyliden-1H-inden-yliden)-indol (224)

Eine Lösung von 0.6 ml (0.60 g; 5.14 mmol) Inden in 15 ml wasserfreiem THF wurde bei -40 °C mit 3.50 ml (5.50 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Nach Erwärmen auf -20 °C wurden 1.80 g (5.01 mmol) 218 zugegeben, die Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Das nach Entfernung des Methylenchlorids erhaltene Rohprodukt wurde chromatographisch (Kieselgel/Essigester) gereinigt und aus Isooctan umkristallisiert.

Ausb. 0.60 g (40%); rote Rhomben mit violetter Metallglanz, Schmp. 146 °C.

$C_{22}H_{21}N$	Ber.	C 88.25	H 7.07	N 4.68
(299.4)	Gef.	C 88.03	H 6.96	N 4.44

60) 2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-(ethenyliden-9H-fluoren-yliden)-indol (225)

Wie unter 59) beschrieben aus 0.85 g (5.11 mmol) Fluoren, 3.50 ml (5.50 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und 1.80 g (5.01 mmol) 218. Chromatographische Reinigung (Kieselgel/Essigester) und Umkristallisieren aus Isooctan.

Ausb. 1.50 g (86%); gelbes Pulver, Schmp. 169 °C.

$C_{26}H_{23}N$	Ber.	C 89.36	H 6.63	N 4.01
(349.5)	Gef.	C 88.72	H 6.62	N 4.11

MS :	Ber.	349.183	Gef.	349.180
------	------	---------	------	---------

61) 2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-(ethenyliden-5H-1,2,3,4-tetraphenyl-cyclopentadienyliden)-indol (226)

2.60 g (7.02 mmol) 211¹⁵³ und 2.52 g (7.02 mmol) 218 wurden in 10 ml Pyridin 2h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der beim Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde abgesaugt, mit 2 N Salzsäure gewaschen und aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 2.80 g (72%); rotviolette Rhomben, Schmp. 271-2 °C.

$C_{42}H_{35}N$	Ber. C 91.10 H 6.37 N 2.53
(553.8)	Gef. C 91.39 H 6.28 N 2.55

62) 2,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2-(ethenyliden-5H-1,2,3,4-tetrakis(methoxycarbonyl)cyclopentadienyliden)-indol (228)

Wie unter 61) beschrieben aus 2.00 g (5.08 mmol) 227²¹⁰ und 1.80 g (5.01 mmol) 218. Die Reaktionslösung wurde mit 100 ml 2 N Salzsäure und dreimal je 100 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das beim Einengen der Lösung ausgefallene Produkt aus 30 ml Methanol umkristallisiert.

Ausb. 2.03 g (83%); dunkelrote verfilzte Nadeln mit bläulichem Metallglanz, Schmp. 221-2 °C.

$C_{26}H_{27}NO_8$	Ber. C 64.86 H 5.65 N 2.91
(481.5)	Gef. C 64.88 H 5.68 N 3.11

63) 5,7-Dicyan-6-cycloheptatrienyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (240)

Eine Lösung von 1.00 g (5.00 mmol) 95 in 20 ml wasserfreiem THF wurde bei -40 °C mit 3.15 ml (5.00 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt und langsam auf 0 °C erwärmt. Nach langsamen Zutropfen von 0.90 g (5.06 mmol) Tropyliumtetrafluoroborat²⁵⁰ in 5 ml Acetonitril wurde die Lösung 2 h bei Raum-

temp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert.

Ausb. 1.12 g (76%); gelbliche Prismen, Schmp. 189-190 °C.

$C_{18}H_{18}N_4$	Ber. C 74.46 H 6.25 N 19.29
(290.4)	Gef. C 73.92 H 6.30 N 19.46

64) 6-Benzyl-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (241)

2.00 g (10.00 mmol) 95 wurden mit 1.80 g (10.11 mmol) Tropyliumtetrafluoroborat in 15 ml Pyridin 2 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Ausschütteln mit 100 ml 2 N Salzsäure und dreimal 100 ml Methylenchlorid, Trocknen der organischen Phasen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch zweimaliges Chromatographieren an Kieselgel (erst Methylenchlorid : Methanol = 20 : 1; dann 2. Fraktion mit Chloroform) gereinigt und aus Toluol umkristallisiert.

Ausb. 241 : 0.30 g (10%); gelbe Rhomben, Schmp. 172-3 °C.

127a : 1.22 g (40%); orangegelbe Nadeln, Schmp. 228 °C
(Lit.¹⁰⁶ : 228-230 °C).

$C_{18}H_{18}N_4$	Ber. C 74.46 H 6.25 N 19.29
(290.4)	Gef. C 74.71 H 6.30 N 19.22

65) 6-(1,3-Dithiol-2-yliden)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (250)

Eine Lösung von 1.00 g (5.00 mmol) 95 in 30 ml wasserfreiem THF wurde bei -40 °C mit 3.50 ml (5.00 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren wurden 1.40 g (5.07 mmol) 249²²⁷ zugegeben, 1 h bei Raumtemp. gerührt und 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Ausschütteln mit Methylenchlorid und

Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Toluol/Petrolether umkristallisiert.

Ausb. 1.02 g (66%); braunrotes Pulver, Schmp. 220 °C.

$C_{14}H_{12}N_4S_2$
(300.4)

Ber. C 55.98 H 4.03 N 18.65

Gef. C 57.54 H 4.83 N 17.33

MS : Ber. 300.0504

Gef. 300.052

66) 6-(4-Phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-5,7-bis(ethoxycarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (252a)

Wie unter 65) beschrieben aus 0.90 g (3.06 mmol) 94, 2.00 ml (3.20 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und 0.95 g (3.04 mmol) 251²²⁸. Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether.

Ausb. 0.20 g (14%); oranges Kristallpulver, Schmp. 112-3 °C.

MS: m/e (%) = 470 (25) $[M^+]$, 455 (10) $[M - Me]$, 425 (10) $[M - OEt]$, 235 (5) $[M^{++}]$, 31 (100) $[CH_3O^+]$.

$C_{24}H_{26}N_2O_4S_2$
(470.6)

67) 6-(4-Phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-5,7-bis(methoxycarbonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (252b)

Wie unter 65) beschrieben aus 0.80 g (3.01 mmol) 98, 2.00 ml (3.20 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und 0.95 g (3.04 mmol) 251.*

Ausb. 0.40 g (30%); oranges Pulver (aus Essigester),
Schmp. 117-8 °C.

$C_{22}H_{22}N_2O_4S_2$
(442.6)

Ber. C 59.71 H 5.01 N 6.33 S 14.49

Gef. C 59.80 H 4.98 N 6.52 S 14.47

68) 6-(4-Phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (252c)

Wie unter 65) beschrieben aus 2.00 g (10.00 mmol) 95, 6.50 ml (10.40 mmol) 1.6 M n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan und 3.15 g (10.09 mmol) 251.

Ausb. 2.90 g (77%); rote goldglänzende Nadeln (aus Essigester), Schmp. 227 °C.

$C_{20}H_{16}N_4S_2$	Ber.	C 63.80	H 4.28	N 14.88	S 17.03
(376.5)	Gef.	C 63.96	H 4.37	N 14.90	S 17.07

69) 6-(4-Phenyl-1,3-dithiol-2-yliden)-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-2,4,7-trinitrofluorenon-Komplex (255)

Eine heiße Lösung von 0.23 g (0.61 mmol) 252c in 30 ml Acetonitril wurde mit 0.20 g (0.63 mmol) 164 in 2 ml Acetonitril versetzt. Der dunkelgrüne verfilzte Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ether gewaschen und i.Vak. getrocknet.

Ausb. 0.40 g (96%); dunkelgrüne Nadeln, Schmp. 237 °C.

$C_{33}H_{21}N_7O_7S_2$	Ber.	C 57.30	H 3.06	N 14.18	S 9.27
(691.7)	Gef.	C 57.46	H 3.14	N 14.08	S 9.27

70) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-triphenylphosphonio-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-tetrafluoroborat (265)

3.94 g (15.01 mmol) Triphenylphosphan wurden in 70 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert und mit 4.30 g (15.09 mmol) 33 versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt und aus wenig Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 6.55 g (80%); schwach gelbe Quader, Schmp. 216-7 °C.

$C_{29}H_{26}BF_4N_4P$	Ber.	C 63.52	H 4.78	N 10.22
(548.3)	Gef.	C 63.19	H 5.05	N 10.32

71) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-triphenylphosphonio-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazinid (266)

2.74 g (5.00 mmol) 265 wurden in 50 ml 2 N Natronlauge gelöst und mit dreimal 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 1.40 g (61%); orange Quader, Schmp. 153-4 °C.

$C_{29}H_{25}N_4P$	Ber. C 75.64	H 5.47	N 12.17
(460.5)	Gef. C 75.27	H 5.51	N 12.09

72) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-(O,O-dimethylphosphonyl)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (267)

Eine Lösung von 2.90 g (10.17 mmol) 33 in 30 ml wasserfreiem Acetonitril wurde bei -40 °C mit 3.60 ml (3.49 g; 20.99 mmol) Triethylphosphit versetzt und 30 min bei -40 °C gerührt. Nach Zugabe von 1.50 g (10.00 mmol) Natriumjodid wurde die Suspension weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Das nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Produkt wurde aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 2.20 g (66%); gelbe Quader, Schmp. 160-1 °C.

$C_{15}H_{21}N_4O_3P$	Ber. C 53.57	H 6.29	N 16.66
(336.3)	Gef. C 53.42	H 6.25	N 16.45

73) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-triphenylphosphonio-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazinid-Iod-Komplex (278)

0.46 g (1.00 mmol) 266 wurden in 5 ml wasserfreiem THF suspendiert und unter Eiskühlung mit 0.39 g (1.54 mmol) Jod in 5 ml THF versetzt und 2 h gerührt. Der Niederschlag wurde unter Stickstoff abgefrittet, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausb. 0.71 g (90%); braunes Kristallpulver, Schmp. 102 °C.

$C_{58}H_{52}I_5N_8OP_2$
(1573.6)

Ber.	C 44.27	H 3.33	N 7.12
Gef.	C 44.39	H 3.64	N 7.32

74) 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6-triphenylphosphonio-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazinid-7,7,8,8-Tetracyan-p-chinodimethan-Komplex (279)

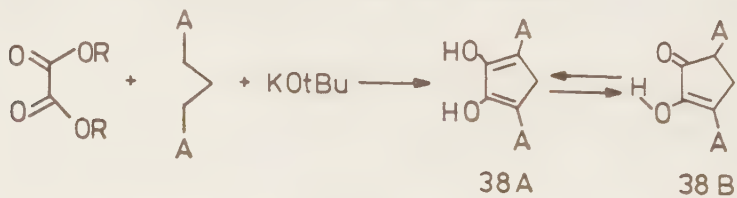
0.46 g (1.00 mmol) 266 wurden in 15 ml wasserfreiem THF suspendiert und unter Eiskühlung mit 0.20 g (1.31 mmol) 7,7,8,8-Tetracyanbenzochinonmethid versetzt und 2 h gerührt. Nach Abfritten unter Stickstoff wird das Produkt mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausb. 0.51 g (75%); schwarzes Kristallpulver, Schmp. 271-2 °C.

$C_{41}H_{29}N_8P$
(664.7)

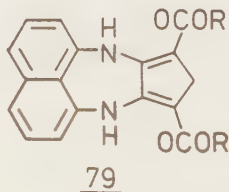
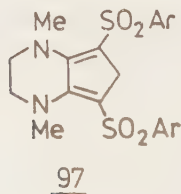
D Zusammenfassung

1) Die Synthese dihydroxy-diacceptor-substituierter Cyclopentadiene (38) kann durch Kondensation 1,3-diacceptor-substituierter Propane mit Oxalestern und Kalium-tert-butylalkoholat als Base mit guten Ausbeuten durchgeführt werden.



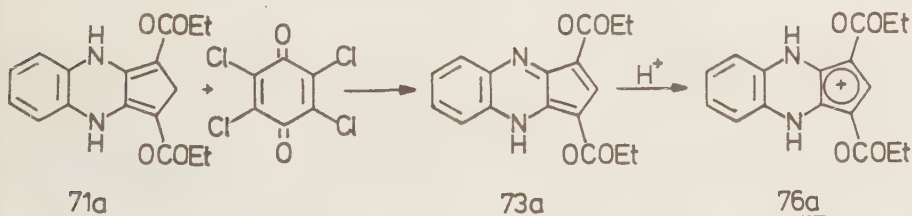
Sind die Acceptoren zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigt, so ist eine zweifache Enolform (38A) bevorzugt (z.B. bei A = COOR, CN, COR), andernfalls liegt eine Keto-Enolform (38B) vor (z.B. bei A = SO₂Ar).

2) Dihydroxydiacceptorcyclopentadiene (38) können mit aliphatischen Diaminen zu Cyclopentatetrahydropyrazinen, z.B. 97, oder mit aromatischen o-Diaminen zu Cyclopentadihydrochinoxalinen (65) kondensiert werden. Aufgrund der Entropiebegünstigung ist auch die Synthese von Siebenringen möglich, wie am Beispiel der Cyclopentanaphthodiazepine (79) gezeigt wurde.



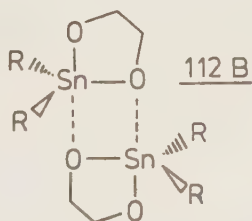
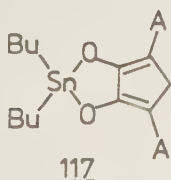
Im Falle von Ester- oder Cyangruppen als Acceptoren ist eine tautomere Form mit zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken bevorzugt (65A), während für $A = SO_2-Ar$ eine aromatische Chin-oxalinstruktur (65B) energetisch günstiger ist.

3) 1,3-Bis(methoxycarbonyl)-4,9-dihydro-2H-cyclopenta[2,3-b]-chinoxalin (71a) kann durch Chloranil zum 4H-Cyclopentachinoxalin (73a) oxidiert werden.



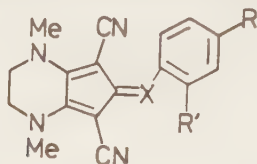
Durch Protonierung von 73a gelangt man in Lösung quantitativ zu einem tiefgrünen Cyclopentadienylkation 76a.

4) Reaktion der Dianionen von Dihydroxycyclopentadienen 38 mit Dibutylzinndichlorid führt zu 5H-Cyclopenta[d]-1,3,2-dioxastannolen (117).



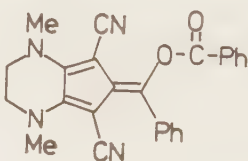
Dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung und ^{119}Sn -NMR-Spektren zeigen, daß 117 in Lösung bevorzugt Dimere (112b) und oligomere Strukturen bildet. Der Dialkylzinnoxyster wirkt dabei als schwacher Donor für den Cyclopentadienring.

5) Donor-acceptor-substituierte 6-Arylfulvene (137,142) sind durch Kondensation von 5,7-Dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (95) mit Aldehyden oder p-Nitrosodimethylanilin zugänglich. Umsetzung des Lithiumsalzes von 95 mit Arylchloriden führt zu 6-Aroyloxy-6-arylfulvenen (148).



137 X=CH

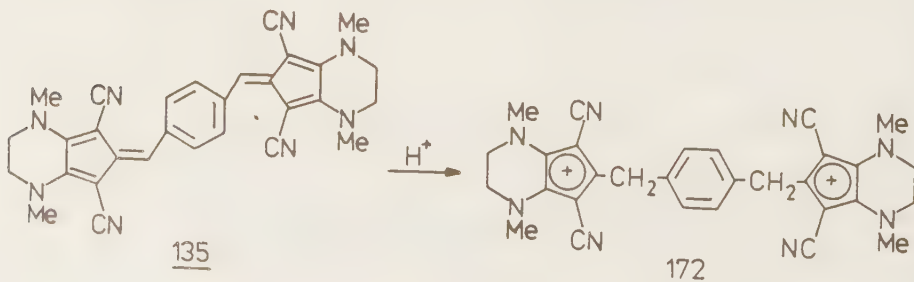
142 X=N



148

Die längstwelligen Absorptionsmaxima und die Redoxpotentiale der Arylfulvene lassen sich mit der Lage ihrer Grenzorbitale korrelieren. Als elektronenreiche Verbindungen bilden diese Fulvene auch CT-Komplexe mit starken Acceptoren wie 2,4,7-Trinitrofluorenon.

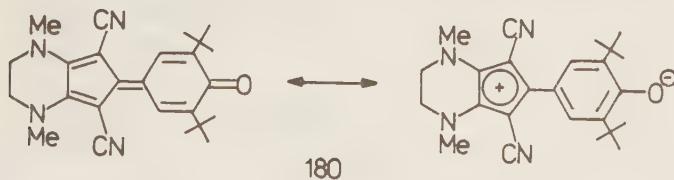
6) Im Gegensatz zu unsubstituierten Arylfulvenen, die von Elektrophilen am Fünfring angegriffen werden, erfolgt beim 6-Benzyliden-5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,3-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (137) die Protonierung am exoständigen Atom C-6. Ebenso kann z.B. durch Behandlung von 6,6'-Terephthalylid-bis(5,7-dicyan-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin) (135) mit Mineralsäuren ein tiefgrünes Bis-Cyclopentadienylkation (172) erzeugt werden.



135

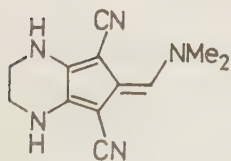
172

7) Bei der Reaktion von 5,7-Dicyan-2,3-dihydro-1,4-dimethyl-1H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin-4-ylum-tetrafluoroborat (33) mit 2,6-Di-tert-butylphenol gelangt man zu einem 6-(Cyclohexa-2',5'-dienyliden-4'-on)-6H-cyclopenta[2,3-b]pyrazin (180).

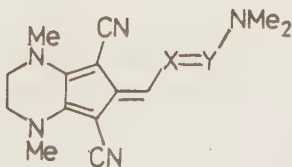


180 ähnelt in seinen Redoxseigenschaften dem Benzochinon. Aufgrund der Beteiligung der zwitterionischen Grenzstruktur 180B am Grundzustand ist 180 als stark polares Molekül in Hinblick auf Anwendungen in der nichtlinearen Optik von Interesse.

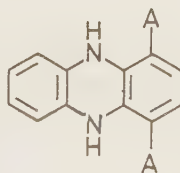
8) Umsetzung der Tetrahydro-cyclopenta[2,3-b]pyrazine mit Dimethylformamidmethylacetal führt zu 6-(Dimethylamino-methylen)-cyclopenta[2,3-b]pyrazinen (205). Vinyloge Acetale ergeben entsprechende vinyloge Aminofulvene (220, 222). Im Gegensatz dazu reagieren Dihydrocyclopentachinoxaline (65) mit Dimethylformamidacetal unter Ringerweiterung zu Dihydrophenazinen (198). Als Zwischenstufe können dabei diacceptorsubstituierte Phenazine (199) nachgewiesen werden.



205

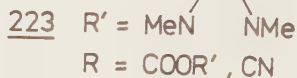
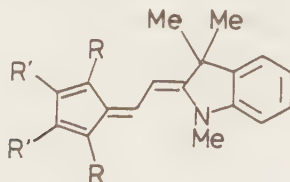


220/222



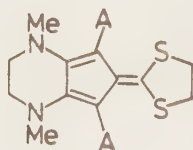
198

9) Einen anderen Zugang zu vinylogenen Aminofulvenen, z.B. 223, bildet die Kondensation substituierter Cyclopentadiene mit dem aktivierten "Fischer-Aldehyd".

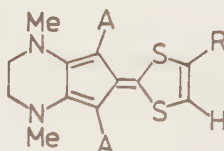


Diese Aminofulvene zeigen, besonders bei mehrfacher Acceptor-substitution des Cyclopentadienteils (228), eine ausgeprägte negative Solvatochromie. Dies spricht für einen stark polaren Grundzustand.

10) Die Lithiumsalze der Cyclopentapyrazine reagieren mit 1,3-Dithiolaniumsalzen zu 6,6-Dithiofulvenen (189) und mit 1,3-Dithioliumsalzen den elektronenreichen Dithiafulvalenen (250, 252).



189

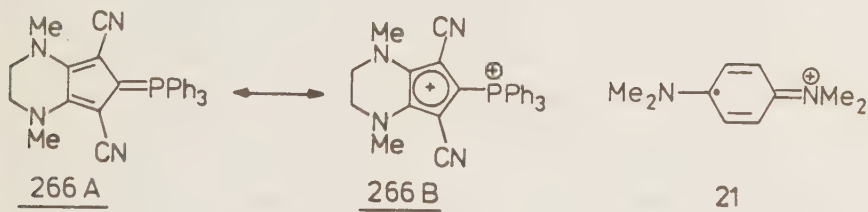


250 $R = \text{H}$

252 $R = \text{Ph}$

Letztere entsprechen in ihren elektrochemischen Eigenschaften weitgehend dem Tetrathiafulvalen und bilden stabile Radikalkationen und Dikationen. Mit Trinitrofluorenon wird ein CT-Komplex gebildet.

11) Bei der Umsetzung des Tetrahydro-cyclopentapyrazinylium-tetrafluoroborats (33) mit Triphenylphosphan erhält man nach Deprotonierung des Phosphoniumsalzes ein Cyclopentadienyliid (266). Ebenso wie das unsubstituierte Cyclopentadienyliid (10e) ist auch 266 sehr stabil und geht keine Wittig-Reaktion mit Carbonylverbindungen ein.



Elektrochemisch kann 266 leicht zum Radikalkation und Dikation oxidiert werden. Das Radikalkation zeichnet sich durch seine außerordentliche Stabilität gegenüber Disproportionierung aus, die sogar diejenige des Wurster'schen Radikalsalzes 21 übertrifft. Mit Jod und TCNQ bildet es stabile Komplexe.

Die stark ausgeprägte negative Solvatochromie von 266 spricht, ebenso wie die NMR-Spektren, für eine hohe Polarität des Ylids. Die polare Grenzstruktur 266B besitzt somit großen Anteil am Grundzustand von 266.

E Literaturverzeichnis

1. a) J.H. Day, Chem. Rev. 53 (1953) 167.
b) E.D. Bergmann, Chem. Rev. 68 (1968) 41.
c) P. Yates, Adv. Alicyclic Chem. 2 (1968) 59.
d) M.E. Vol'pin, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 29 (1960) 129.
2. a) C.A. Coulson, G.S. Rushbrooke, Proc. Cambridge philos. Soc. 36 (1940) 193.
b) C.A. Coulson, H.C. Longuett-Higgins, Proc. R. Soc. London, Ser. A 191 (1947) 39.
c) M.J.S. Dewar, Prog. Org. Chem. 2 (1953) 1.
3. A. Pullmann, B. Pullmann, P. Rumpf, J. Chim. phys. 46 (1949) 212.
4. P.A. Baron, R.D. Brown, F.R. Burden, P.J. Domaille, J.E. Kent, J. Mol. Spectrosc. 43 (1972) 401.
5. G.W. Wheland, D.E. Mann, J. Chem. Phys. 17 (1949) 264.
6. a) E. Hückel, Z. Physik 70 (1931) 204.
b) E. Hückel, Z. Physik 76 (1932) 628.
c) E. Hückel, Z. Physik 83 (1933) 632.
7. M.J.S. Dewar, C. deLlano, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 789.
8. a) R. Breslow, Chem. Eng. News 43 (1965) 90.
b) R. Breslow, Acc. Chem. Res. 6 (1973) 393.
9. E. Heilbronner, H. Bock, Das HMO-Modell und seine Anwendung, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
10. M.J.S. Dewar, The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York 1969.
11. M.J.S. Dewar, G.J. Gleicher, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 685.
12. a) G. Binsch, E. Heilbronner, J.N. Murrell, Mol. Phys. 1 (1966) 305.
b) G. Binsch, E. Heilbronner, Tetrahedron 24 (1968) 1215.
c) H. Kuroda, T. Ohta, T.L. Kunii in Aromaticity, Pseudo-

Aromaticity, Anti-Aromaticity, The Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry III, (E.D. Bergmann, B. Pullmann, Eds.), Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971.

- d) K. Jug, J. Org. Chem. 48 (1983) 1344.
13. R.D. Brown, F.R. Burden, J.E. Kent, J. Chem. Phys. 49 (1968) 5542.
14. M. Roualt, Z.L. Waziutynsk, Acta Crystallogr. 10 (1957) 804.
15. J. Chiang, S.H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 261.
16. P.A. Straub, D. Meuche, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 49 (1966) 517.
17. A. Streitwieser, C.H. Heathcock, Introduction to Organic Chemistry, Macmillan, London 1985.
18. O. Diels, K. Alder, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62 (1929) 2081.
19. K. Alder, F.W. Chambers, W. Trimborn, Liebigs Ann. Chem. 566 (1950) 27.
20. a) K. Hafner, K.H. Vöpel, Angew. Chem. 71 (1959) 672.
b) K. Hafner, Angew. Chem. 72 (1960) 574.
21. J. Thiele, H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. 348 (1906) 1.
22. H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641 (1961) 1.
23. K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploß, G. Schulz, E. Sturm, K.H. Vöpel, Angew. Chem. 75 (1963) 35; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2 (1963) 123.
24. P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 69 (1986) 1052.
25. a) G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus, H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. 648 (1961) 51.
b) G. Kresze, H.-G. Henkel, H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. 674 (1964) 18.
26. G. Schulz, Diplomarbeit, Universität München, 1963.
27. O. Koch, F. Edelmann, U. Behrens, Chem. Ber. 115 (1982) 1313.

28. a) V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. 18 (1977) 318 [Chem. Abstr. 87 (1977) 135 756t].
b) V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, V.N. Setkina, V.I. Zdanovitch, A.Z. Zhakaeva, D.N. Kursanov, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 117.
29. a) B. Lubke, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 149 (1978) 327.
b) W.E. Watts, J. Organomet. Chem. 220 (1981) 165.
30. B. Lubke, F. Edelmann, U. Behrens, Chem. Ber. 116 (1983) 11.
31. A. Haaland, J. Luszytk, D.P. Novak, J. Brunvoll, K.B. Starowieyski, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1974, 54.
32. a) H. Behringer, F. Scheidl, Tetrahedron Lett. 1965, 251.
b) H. Behringer, F. Scheidl, Tetrahedron Lett. 1965, 1757.
33. D. Lloyd, M.I.C. Singer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 390.
34. B.H. Freeman, D. Lloyd, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 924.
35. a) D. Lloyd, J.S. Sneezum, Chem. Ind. (London) 1955, 1221.
b) D. Lloyd, J.S. Sneezum, Tetrahedron 3 (1958) 334.
36. a) F. Ramirez, S. Levy, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 67.
b) F. Ramirez, S. Levy, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 6167.
37. a) B.H. Freeman, D. Lloyd, Tetrahedron 30 (1974) 2257.
b) D. Lloyd, M.I.C. Singer, J. Chem. Soc. C 1971, 2941.
c) C. Glidewell, D. Lloyd, S. Metcalfe, Synthesis 1988, 319.
38. D. Lloyd, M.I.C. Singer, Chem. Ind. (London) 1967, 787.
39. D. Lloyd, M.I.C. Singer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 1042.
40. K. Iwata, S. Yoneda, Z. Yoshida, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 6745.
41. Z. Yoshida, S. Yoneda, M. Hazama, J. Chem. Soc. D 1971, 716.
42. Z. Yoshida, K. Iwata, S. Yoneda, Tetrahedron Lett. 19 (1971) 1519.
43. Z. Yoshida, S. Yoneda, H. Hashimoto, Y. Murata, Tetrahedron Lett. 1971, 1527.

44. Z. Yoshida, S. Yoneda, Y. Murata, H. Hashimoto, Tetrahedron Lett. 1971, 1523.
45. Z. Yoshida, S. Yoneda, Y. Murata, J. Org. Chem. 38 (1973) 3537.
46. H.L. Amman, G.L. Wheeler, P.H. Watts, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6158.
47. S. Tsuchiya, S. Mitomo, M. Seno, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 340.
48. D.S. Acker, W.R. Hertler, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3370.
49. S. Tsuchiya, S. Mitomo, H. Kise, M. Seno, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1986, 245.
50. a) F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1970, 1453.
b) D.L. Coffen, P.E. Garrett, Tetrahedron Lett. 1969, 2043.
51. a) F. Wudl, D. Wabschall, E.J. Hufnagel, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 670.
b) J.P. Ferraris, D.O. Cowan, U. Walatka, J.H. Perlstein, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 948.
c) L.B. Coleman, M.H. Cohen, D.J. Sandman, T.G. Tamagishi, A.F. Garito, A.J. Heeger, Solid State Commun. 12 (1973) 1125.
52. a) A.F. Garrito, A.J. Heeger, Acc. Chem. Res. 7 (1974) 232.
b) J.H. Perlstein, Angew. Chem. 89 (1977) 534; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16 (1977) 519.
c) J.B. Terrance, Acc. Chem. Res. 12 (1979) 79.
d) F. Wudl, Pure Appl. Chem. 54 (1982) 1051.
e) M. Hanack, Chimia 37 (1983) 238.
f) M.R. Bryce, L.C. Murphy, Nature (London) 309 (1984) 119.
g) J.M. Williams, M.A. Beno, H.H. Wang, P.C.W. Leung, T.J. Emge, U. Geiser, K.D. Carlson, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 261.
h) A. Aumüller, S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 1986, 142.
i) A. Aumüller, S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 1986, 165.
53. K. Beechgaard, K. Carneiro, F.B. Rasmussen, M. Olsen, G.

- Rindorf, C.S. Jakobsen, H.J. Pedersen, J.C. Scott,
J. Am. Chem. Soc. 103 (1981) 2440.
54. a) E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, Angew. Chem. 97 (1985) 968; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24 (1985) 968.
b) H.H. Wang, M.A. Beno, U. Geiser, M.A. Firestone, K.S. Webb, L. Nunez, G.W. Crabtree, K.D. Carlson, J.M. Williams, L.J. Azevedo, J.F. Kwak, J.E. Schirber, Inorg. Chem. 24 (1985) 2465.
55. a) R.P. Shibaeva, V.F. Kaminskii, E.B. Yagubskii, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 119 (1985) 361.
b) M. Tokumoto, K. Murata, H. Bando, H. Anzai, G. Saito, K. Kajemura, T. Ishigiro, Solid State Commun. 54 (1985) 1031.
56. a) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, K. Nozawa, T. Sugano, M. Kinoshita, S. Sato, K. Oshima, A. Kawamoto, J. Tanaka, Chem. Lett. 1988, 55.
b) K. Nozawa, T. Sugano, H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, M. Kinoshita, Chem. Lett. 1988, 617.
57. E. Bacher, Dissertation, Universität München, 1984.
58. P. Kruck, Dissertation, Universität München, 1986.
59. W. Frank, R. Gompper, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 3083.
60. a) C. Wurster, R. Sendtner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12 (1879) 1803.
b) C. Wurster, E. Schobig, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12 (1879) 1807.
61. a) E. Weitz, K. Fischer, Angew. Chem. 38 (1925) 1110.
b) E. Weitz, Angew. Chem. 66 (1954) 658.
62. a) R.W. Baldock, P. Hudson, A.R. Katritzky, F. Soti, Heterocycles 1973, 67.
b) R.W. Baldock, P. Hudson, A.R. Katritzky, F. Soti, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1974, 1422.
c) A.R. Katritzky, M.C. Zerner, M.M. Karelson, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7213.
63. a) A.T. Balaban, Rev. Roumaine Chim. 16 (1971) 725.
b) A.T. Balaban, M.T. Caproiu, N. Negoita, R. Baican,

Tetrahedron 33 (1977) 2249.

64. a) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H.G. Viehe, Angew. Chem. 90 (1978) 741; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17 (1978) 691.
- b) H.G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91 (1979) 982; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18 (1979) 917.
- c) H.G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 148.
65. Rohm & Haas Co. (F.E. Boettner, Inv.) US Pat. 2.850.506 (Sept. 2, 1958) [Chem. Abstr. 54 (1960) P 2214b].
66. a) Stevenart-DeMesmaeker, N.Ph.D. Thesis, Louvain-la-Neuve, 1983.
- b) Vandeveld, O.Ph.D. Thesis, Louvain-la-Neuve, 1984.
67. a) J.D. Roberts, Chem. Soc. Special Publ. 12 (1958) 111.
- b) S.L. Manatt, J.D. Roberts, J. Org. Chem. 24 (1959) 1336.
68. a) M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J.M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J.M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wassermann, R.S. Hutton, V.J. Kuck, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 3017.
- b) R. Breslow, Pure Appl. Chem. 54 (1982) 927.
69. a) R. Gompper, G. Seybold, Angew. Chem. 80 (1968) 804; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7 (1968) 824.
- b) R. Gompper, F. Halsbaer, W. Schmidt, G. Seybold, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 8479.
- c) R. Gompper, S. Mensch, G. Seybold, Angew. Chem. 87 (1975) 711; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14 (1975) 704.
- d) R. Gompper, J. Kroner, G. Seybold, H.-U. Wagner, Tetrahedron 32 (1976) 629.
70. R. Gompper, K. Bichlmayer, Angew. Chem. 91 (1979) 170; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18 (1979) 156.
71. R. Gompper, M. Junius, Tetrahedron Lett. 21 (1980) 2883.
72. R. Gompper, R. Guggenberger, R. Zentgraf, Angew. Chem. 97 (1985) 998; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24 (1985) 982.
73. R. Gompper, H. Glöckner, Angew. Chem. 96 (1984) 48;

- Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 53.
74. R. Gompper, T. Geßner, Angew. Chem. 97 (1985) 996;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24 (1985) 982.
75. R. Gompper, E. Kutter, Chem. Ber. 98 (1965) 2825.
76. J.C. Oudar, D.S. Chemla, J. Chem. Phys. 66 (1977) 2664.
77. a) D.S. Chemla, J. Zyss (Hrsg.), Non-linear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1, Academic Press, New York 1987.
b) D. Williams, Angew. Chem. 96 (1984) 637;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 690.
78. A. Yariv, Quantum Electronics, Wiley, New York 1975.
79. a) W. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 27 (1894) 965.
b) W. Dieckmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 35 (1902) 3201.
80. K. Friedrich, J. Schwarz, Chem. Ber. 89 (1956) 1204.
81. a) W. Wislicenus, A. Schwanhäusser, Liebigs Ann. Chem. 297 (1897) 98.
b) E.V. Kobylanskii, I.M. Vasil'kevich, V.P. Tikhonov, G.F. Dvorko, J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.) 11 (1975) 722.
82. a) K. Inoue, K. Sakai, Tetrahedron Lett. 1976, 4107.
b) K. Inoue, K. Sakai, Tetrahedron Lett. 1977, 4063.
c) K. Kojima, S. Anemiya, H. Suemune, K. Sakai, Chem. Pharm. Bull 33 (1985) 2750.
83. a) J. Arnarp, C. Enzell, K. Petersson, T. Pettersson, Acta Chem. Scand., Ser. B 40 (1986) 839.
b) R. Stevens, D. Wright, J. Chem. Soc. 1963, 1763.
c) M. Brown, J.S. Burton, R. Stevens, J. Chem. Soc. 1964, 4774.
84. a) H.-J. Metz, H. Neunhoeffer, Chem. Ber. 115 (1982) 2807.
b) H. Neunhoeffer, G. Köhler, H.-J. Degen, Liebigs Ann. Chem. 1985, 78.
85. R.C. Cookson, K.R. Friedrich, J. Chem. Soc. C, 1966, 1641.
86. A. Michael, J. Am. Chem. Soc. 30 (1903) 156.
87. C.S. Marvel, D.J. Casey, J. Org. Chem. 24 (1959) 957.
88. a) D.H. Williams, I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur

Strukturaufklärung, Thieme, Stuttgart 1979.

- b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1979.
89. C.E.H. Bawn, J. Chem. Soc. 1932, 1189.
90. a) A. Gero, J. Org. Chem. 19 (1954) 469.
b) A. Gero, J. Org. Chem. 19 (1954) 1960.
91. S. Bartoz, D. Hadzi, G. Rossmy, Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 464.
92. L.M. Yagupol'skii, L.Z. Gandelsmann, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.) 35 (1965) 1259.
93. C.G. Swain, E.C. Lupton Jr., J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 4328.
94. a) D.P. Craig, A. Maccoll, R.S. Nyholm, L.E. Orgel, L.E. Sutton, J. Chem. Soc. 1954, 332.
b) D.P. Craig, E.A. Magnusson, J. Chem. Soc. 1956, 4895.
95. a) R. Gompper, H. Euchner, Chem. Ber. 99 (1966) 527.
b) V. Pascali, Targari, A. Umanchi-Ronchi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1973, 1166.
96. Gardner, Kaiser, Krubiner, Lucas, Can. J. Chem. 51 (1973) 1419.
97. a) V. Pascali, A. Umanchi-Ronchi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 351.
b) E.J. Corey, M. Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 1639.
c) H.O. House, J.K. Larson, J. Org. Chem. 33 (1968) 61.
98. a) E. Stuffer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 (1890) 3235.
b) R. Otto, J. pr. Chem. 51 (1885) 296.
99. a) C.A. Rohjahn, F. Rühl, Arch. Pharm. 264 (1926) 211.
b) G. Schwarzenbach, C. Wittwer, Helv. Chim. Acta. 30 (1947) 663.
c) T. Enkvist, B. Alfredsson, M. Merikallio, P. Pääkkönen, O. Järvelä, Acta Chem. Scand. 8 (1954) 51.
d) J.B. Bredenberg, Acta Chem. Scand. 13 (1959) 1733.
100. C. Rappe, Acta Chem. Scand. 19 (1965) 270.
101. C. Müller, A. Schweig, Tetrahedron 29 (1973) 3973.

102. H. Staudinger, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, 7. Aufl., Springer, Berlin 1968.
103. G. Komppa, Ber. Dtsch. Chem. Ges., 65 (1932) 1708.
104. G.M. Badger, I.S. Walker, J. Chem. Soc., 1956, 122.
105. a) E.D. Bergmann, Y. Hirshberg, Bull. Soc. Chim. Fr., 17 (1950) 1091.
b) R. Kuhn, H.A. Staab, Chem. Ber. 87 (1954) 262.
106. T. Geßner, Dissertation, Universität München, 1986.
107. H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
108. R.T. Brown, W.P. Blackstock, M. Wingfield, Tetrahedron Lett. 25 (1984) 1831.
109. E. Blumenthal, Dissertation, Universität München, 1969.
110. J. Fabian, H. Hartmann, Light Absorption of Organic Colorants, Springer, Berlin 1980.
111. a) J. Fabian, J. Prakt. Chem., 323 (1981) 551.
b) A. Mehlhorn, J. Fabian, J. Mol. Struct. 109 (1984) 27.
c) A. Mehlhorn, J. Fabian, J. Prakt. Chem. 328 (1986) 603.
d) J. Fabian, Z. Chem. 27 (1987) 28.
112. H. Glöckner, Dissertation, Universität München, 1986.
113. L. Capuano, C. Wamprecht, Liebigs Ann. Chem. 1986, 938.
114. H.-U. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.
115. H. Rapoport, G. Smolinsky, J. Am. Chem. Soc. 82 (1960) 1171.
116. a) J.S. Waugh, R.W. Fessenden, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 846.
b) B.L. Shapiro, M.J. Gattuso, G.R. Sullivan, Tetrahedron Lett. 1971, 223.
117. a) I. Flament, M. Stoll, Helv. Chim. Acta, 50 (1967) 1754.
b) Richardson-Merrell Inc. (A.A. Carr, C.H. Tilford, W.L. Kuhn, Inv.), US Pat. 3.056.784 (October 2, 1962) [Chem. Abstr. 58 (1963) P 5700f].
118. S. Kushner, H. Dalalian, J.L. Sanjurjo, F.L. Bach, Jr., S.R. Safir, V.K. Smith, Jr., J.H. Williams, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 3317.

119. H. Albrecht, M. Dietz, W. Raab, Synthesis 1983, 231.
120. E.K. Barefield, F. Wagner, A.W. Herlinger, A.R. Dahl, Inorg. Synth. 16 (1976) 220.
121. L. Fabrizzi, T.A. Kaden, A. Perotti, B. Seghi, L. Siegfried, Inorg. Chem. 25 (1986) 321.
122. E. Kimura, M. Shinonoya, T. Mita, Y. Iitaka, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 1712.
123. L. Fabrizzi, F. Forlini, A. Perotti, B. Seghi, Inorg. Chem. 23 (1984) 807.
124. a) E. Kimura, T. Koike, M. Takahashi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 385.
b) E. Kimura, T. Koike, K. Uenishi, M. Hediger, M. Kuramoto, S. Joko, Y. Arai, M. Kodama, Y. Iitaka, Inorg. Chem. 26 (1987) 2975.
125. E. Kimura, S. Joko, T. Koike, M. Kodama, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 5528.
126. E. Kimura, T. Koike, H. Nada, Y. Iitaka, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1322.
127. D.J. Cram, N.L. Allinger, H. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 6132.
128. a) G. Scheibe, Angew. Chem. 49 (1936) 563.
b) G. Scheibe, Angew. Chem. 50 (1937) 51.
c) G. Scheibe, Angew. Chem. 50 (1937) 212.
d) E.E. Jelley, Nature (London) 138 (1936) 1009.
e) E.E. Jelley, Nature (London) 179 (1937) 631.
129. a) K. Ziegler in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller Hrsg.), Bd.IV/2, Thieme, Stuttgart 1955.
b) V.I. Staninets, E.A. Shilov, Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 40 (1971) 272.
c) F. Vögtle, Chem.-Zt. 96 (1972) 396.
d) L. Rossa, F. Vögtle, Top. Curr. Chem. 111 (1983) 1.
130. a) S.C. Cummings, R.E. Sievers, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 215.
b) D.A. Laidler, J.F. Stoddart, The Chemistry of Functional Groups (S. Patai, Ed.), Suppl. E, Part 1, p. 1, Wiley,

New York 1980.

131. a) M.E. Vandewalle, L. Van Wijnsberghe, G. Witvrouwen, Bull. Soc. Chim. Belg. 1971, 80.
b) M. Lissel, S. Schmidt, B. Neumann, Synthesis 1986, 382.
132. H. Zollinger, Azo and Diazochemistry, p. 68, Interscience, New York 1961.
133. S. David, S. Hanessian, Tetrahedron 41 (1985) 643.
134. A. Shanzer, J. Libman, F. Frolov, Acc. Chem. Res. 16 (1983) 60.
135. W.J. Cousidine, J. Organomet. Chem. 5 (1966) 263.
136. J.C. Pommier, J. Valade, J. Organomet. Chem. 12 (1968) 433.
137. a) P.J. Smith, L. Smith, Inorg. Chim. Acta, Rev. 7 (1973) 11.
b) V.S. Petrosyan, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 11 (1977) 115.
c) R. Hani, R.A. Geanangel, Coord. Chem. Rev. 44 (1982) 229.
d) P.J. Smith, A.P. Tupiciauskas, Annual Report on NMR Spectroscopy, Vol. 8, Academic Press, London 1978.
e) B. Wrackmeyer, Annual Reports on NMR Spectroscopy, Vol. 16, Academic Press, London 1985.
138. a) J.J. Burke, P.C. Lauterbur, J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 326.
b) A.G. Davies, P.G. Harrison, J.D. Kennedy, T.N. Mitchell, R.J. Puddephat, W. McFarlane, J. Chem. Soc. C, 1969, 1136.
139. G.E. Maciel, NMR of Nuclei other than Protons, (T. Axenrod, G.A. Webb, Eds.), Wiley, New York 1974.
140. C.J. Jameson, H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys. 40 (1964) 1714.
141. a) J. Mendelsohn, J.C. Pommier, J. Valade, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 263 (1966) 921.
b) A.C. Chapman, A.G. Davies, P.G. Harrison, W. McFarlane, J. Chem. Soc. C 1970, 821.

- c) J.C. Pommier, J. Valade, C. R. Acad. Sci., Ser. C 268 (1968) 633.
142. P.J. Smith, R.F.M. White, L. Smith, J. Organomet. Chem. 40 (1972) 341.
143. M.M. McGrady, R.S. Tobias, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 1909.
144. J.J. Zuckerman, Adv. Organomet. Chem. 9 (1970) 2862.
145. a) J.C. Pommier, F. Mendes, J. Valade, J. Organomet. Chem. 55 (1973) C19.
b) S. David, C. Pascard, M. Cesario, Nouv. J. Chim. 3 (1979) 63.
146. a) S. Roelens, M. Taddei, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1985, 799.
b) C. Luchinat, S. Roelens, J. Org. Chem. 52 (1987) 4444.
147. a) W. Freisleben, Angew. Chem. 75 (1963) 576; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2 (1963) 123.
b) C. Candea, E. Macovski, Bull. Soc. Chim. Fr. 3 (1936) 1761.
- c) W. Schlenk, E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem. 463 (1928) 192.
148. H.J.F. Angus, D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc. 1960, 1409.
149. J. Thiele, K. Merck, Liebigs Ann. Chem. 415 (1918) 257.
150. W. Dilthey, P. Huchtemann, J. Prakt. Chem. 154 (1940) 238.
151. L. Horner, H. Hoffmann, H.G. Wippel, G. Klahre, Chem. Ber. 92 (1959) 2499.
152. a) W.J. Hale, J. Am. Chem. Soc. 34 (1912) 1580.
b) W.J. Hale, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2535.
c) W.J. Linn, W.H. Sharkey, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4970.
d) R. Riemschneider, M. Krüger, Monatsh. Chem. 90 (1959) 573.
153. K. Ziegler, B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. 445 (1925) 266.
154. a) W. Dilthey, W. Schommer, J. Prakt. Chem. 136 (1933) 293.

- b) P.L. Pauson, B.J. Williams, J. Chem. Soc. 1961, 4162.
155. R. Stoermer, E. Asbrand, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 64 (1931) 2796.
156. a) T.J. Curphey, Org. Synth. 51 (1971) 142.
b) H. Meerwein, Org. Synth., Coll. Vol. 5 (1973) 1080.
157. P.J. Stang, R.H. Summerville, J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 4600.
158. G. Maas, P.J. Stang, J. Org. Chem. 48 (1983) 3038.
159. a) G. Simchen, W. West, Synthesis 1977, 247.
b) H. Emde, G. Simchen, Synthesis 1977, 867.
160. K. Hafner, G. Schulz, K. Wagner, Liebigs Ann. Chem. 678 (1964) 39.
161. A. Zweig, R.G. Fischer, J.E. Lancaster, J. Org. Chem. 45 (1980) 3597.
162. a) M. Uno, K. Seto, S. Takahashi, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 932.
b) M. Uno, K. Seto, M. Masuda, W. Ueda, S. Takahashi, Tetrahedron Lett. 26 (1985) 1553.
c) Y. Hama, Y. Nobuhara, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988) 1683.
163. V. Kaufmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29 (1896) 73.
164. a) E. Heilbronner, R. Gerdil, Helv. Chim. Acta 39 (1956) 1996.
b) G. Quinkert, W.W. Wiersdorff, M. Finke, K. Opitz, F.G. von der Haar, Chem. Ber. 101 (1968) 2302.
165. L.F. Fieser, M. Fieser, Steroids, Reinhold Publishing Corp., New York 1959.
166. S. Gunzenhauser, H. Balli, Helv. Chim. Acta 68 (1985) 56.
167. a) R. Exelby, R. Grinter, Chem. Rev. 65 (1965) 247.
b) E. Fischer, Fortschr. Chem. Forsch. 7 (1967) 605.
168. J.H. Day, Chem. Rev. 63 (1963) 65.
169. M.D. Cohen, Y. Hirshberg, G.M.J. Schmidt, J. Chem. Soc. 1964, 2051.
170. a) K.H. König, Naturwissenschaften 45 (1958) 114.
b) K.H. König, Chem. Ber. 92 (1959) 257.

- c) K.H. König, G. Letsch, Chem. Ber. 92 (1959) 1789.
171. G.H. Brown, Techniques of Chemistry: Photochromism, Vol. 3, Wiley-Interscience, New York 1971.
172. P. Bönzli, A. Otter, M. Neuenschwander, H. Huber, H.P. Kellerhals, Helv. Chim. Acta 69 (1986) 1052.
173. G.C. Nelson, G.C. Levy, J.D. Cargioli, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 3089.
174. a) B. Speiser, Chem. Unserer Zeit 15 (1981) 62.
b) J. Heinze, Angew. Chem. 96 (1984) 823; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 831.
c) R.S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (1964) 707.
d) D.S. Polcyn, I. Shain, Anal. Chem. 38 (1966) 370.
e) E.R. Brown, R.F. Large, Techniques of Chemistry (A. Weissberger, Ed.) Vol. 1, Part 2a, Wiley-Interscience, New York 1971.
175. A. Maccoll, Nature (London) 163 (1949) 178.
176. a) M.J.S. Dewar, J.A. Hashmall, N. Trinajstić, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 5555.
b) T. Kubota, H. Miyazaki, M. Yamakawa, K. Ezumi, Y. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 52 (1979) 1588.
c) T. Kubota, K. Kano, B. Uno, T. Konse, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60 (1987) 3865.
177. A. Streitwieser Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, Wiley, New York 1967.
178. W.W. Schöllner, J. Niemann, P. Rademacher, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1988, 369.
179. M. von Stackelberg, Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 3, S. 264, Thieme, Stuttgart 1955.
180. S. Hünig, H. Berneth, Top. Curr. Chem. 92 (1980) 1.
181. a) S.D. Ross, M.M. Labes, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 76.
b) Y. Matsunaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 42 (1969) 2490.
182. G. Lechner, Dissertation, Universität München, 1984.
183. H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 327, Thieme, Stuttgart 1973.

184. W. Wiedemann, Chem. Ztg. 106 (1982) 275.
185. a) K. Hafner, Liebigs Ann. Chem. 606 (1957) 79.
b) K. Hafner, Angew. Chem. 70 (1958) 419.
186. R. Gompper, H.-U. Wagner, Angew. Chem. 88 (1976) 389;
Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15 (1976) 321.
187. P. Bladon, P.L. Pauson, G.R. Proctor, W.J. Rodger,
J. Chem. Soc. C 1966, 926.
188. B. Frölich, P. Bürgle, D. Knochenberger, Angew. Chem. 77
(1965) 1019; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4 (1965) 972.
189. A.S. Lindsey, H. Jeskey, Chem. Rev. 57 (1957) 583.
190. a) R. Gompper, R.R. Schmidt, E. Kutter, Liebigs Ann. Chem.
684 (1965) 37.
b) R. Gompper, E. Kutter, Chem. Ber. 98 (1965) 1365.
c) R. Gompper, E. Kutter, R.R. Schmidt, Chem. Ber. 98 (1965)
1374.
d) R. Gompper, R.R. Schmidt, Chem. Ber. 98 (1965) 1385.
191. J.H.M. Hill, J. Org. Chem. 32 (1967) 3214.
192. L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Makler, R.E.
Benson, W.E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3374.
193. a) M.O.F. Goulart, S.K. Ling-Chung, J.H.P. Utley,
Tetrahedron Lett. 28 (1987) 6081.
b) M.O.F. Goulart, J.H.P. Utley, J. Org. Chem. 53 (1988)
2520.
194. R. Gompper, E. Kutter, Chem. Ber. 98 (1965) 2825.
195. K. Hartke, Tetrahedron Lett. 1964, 2737.
196. K. Hartke, E. Schmidt, M. Cautillo, J. Bartulin, Chem.
Ber. 99 (1966) 3268.
197. a) Z. Arnold, J. Zemlicka, Collect. Czech. Chem. Commun.
25 (1960) 1302.
b) G.R. Knox, J.D. Munro, P.L. Pauson, G.H. Smith, W.E.
Watts, J. Chem. Soc. 1961, 4619.
198. K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploß, C. König, Liebigs Ann.
Chem. 661 (1963) 52.

199. a) H. Bredereck, F. Effenberger, H.P. Beyerlein, Chem. Ber. 97 (1964) 3076.
b) H. Bredereck, G. Simchen, S. Rebsdatt, W. Kantlehner, P. Horn, R. Wahl, H. Hoffmann, P. Grieshaber, Chem. Ber. 101 (1968) 41.
200. H.R. Schweizer, Helv. Chim. Acta 52 (1969) 322.
201. R.C. Kaye, H.I. Stonehill, J. Chem. Soc. 1952, 3240.
202. H. Bredereck, F. Effenberger, D. Zeyfang, Angew. Chem. 77 (1965) 219; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4 (1965) 242.
203. D. Taber, N. Picus, E.I. Becker, P.E. Spoerri, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 1010.
204. Eastman Kodak Co. (F.C. White, Inv.), US Pat. 2,369,509 (13. Feb. 1945) [Chem. Abstr. 39 (1945) P 3744²].
205. a) I.G. Farbenind. A.-G. (K. Kumetat, O. Riester, Inv.) D.R.P. 730,852 (24. Dez. 1942) [Chem. Abstr. 38 (1944) P 553⁶].
b) Alien Property Custodian (K. Kumetat, O. Riester, Inv.) US Pat. 2,349,179 (16. Mai 1944) [Chem. Abstr. 39 (1945) P 1419⁴].
c) A. Guillaume, A. Bruylants, Bull. U. Acad. R. Belg. 61 (1975) 901.
206. K. Clausen, S.O. Lawesson, Nouv. J. Chim. 4 (1980) 43.
207. a) T. Severin, H. Poehlmann, Chem. Ber. 110 (1977) 491.
b) T. Severin, H. Lerche, B. Zimmermann, Chem. Ber. 118 (1985) 4760.
208. W. Kantlehner, E. Haug, Synthesis 1985, 60.
209. W. Grahn, Tetrahedron 32 (1976) 1931.
210. R.C. Cookson, J.B. Henstock, J. Hudec, B.R.D. Whitear, J. Chem. Soc. C 1967, 1986.
211. J.M. Fritsch, H. Weingarten, J.D. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 4038.
212. H. Prinzbach, Nachr. Chem. Tech. 20 (1972) 92.
213. B. Pullman, A. Pullman, E.D. Bergmann, H. Berthod, E. Fischer, Y. Hirshberg, D. Lavie, M. Mayot, Bull. Soc. Chim. Fr. 1952, 73.

214. a) H. Prinzbach, W. Rosswog, Angew. Chem. 73 (1961) 543.
b) H. Prinzbach, W. Rosswog, Tetrahedron Lett. 1963, 1217.
c) H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe, W. Faisst, Liebigs Ann. Chem. 698 (1966) 34.
d) H. Prinzbach, D. Seip, G. Englert, Liebigs Ann. Chem. 698 (1966) 57.
e) H. Prinzbach, H. Sauter, H.-G. Hörster, H.-H. Limbach, L. Knothe, Liebigs Ann. Chem. 1977, 869.
215. M. Neuenschwander, W.K. Schenk, Chimia 26 (1972) 194.
216. a) J.F. Tinker, J. Chem. Phys. 19 (1951) 981.
b) J.D. Roberts, A. Streitwieser, C.M. Regan, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 4579.
217. a) H. Prinzbach, Pure Appl. Chem. 28 (1971) 281.
b) R. Hollenstein, A. Moser, M. Neuenschwander, W. von Philipsborn, Angew. Chem. 86 (1974) 595; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 13 (1974) 551.
c) J. Fabian, J. Prakt. Chem. 322 (1980) 1.
218. Y. Kitahara, I. Murata, T. Asano, Bull. Chem. Soc. Jpn. 37 (1964) 924.
219. K. Hafner, H.W. Riedel, M. Danielisz, Angew. Chem. 75 (1963) 344.
220. a) Y. Kitahara, I. Murata, M. Funamizu, T. Asano, Bull. Chem. Soc. Jpn. 37 (1964) 1399.
b) Y. Kato, Y. Sasada, M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 (1965) 1761.
221. H.J. Dauben, F.A. Gadecki, K.M. Harmon, D.L. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 4557.
222. a) D. Lloyd, F.I. Wasson, Chem. and Ind. (London) 1963, 1559.
b) G. Seitz, Angew. Chem. 81 (1969) 518.
c) G. Seitz, H. Mönnighoff, Liebigs Ann. Chem. 732 (1970) 131.
223. a) A. Krief, Tetrahedron 42 (1986) 1209.
b) K. Kikuchi, H. Kamio, K. Saito, S.Y. Yiannopoulos, G.C. Papavassiliou, K. Kobayashi, I. Ikemoto,

- Bull. Chem. Soc. Jpn. 61 (1988) 741.
224. a) A. Lüttringhaus, E. Futterer, H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1963, 1209.
b) A. Lüttringhaus, H. Berger, H. Prinzbach, Tetrahedron Lett. 1965, 2121.
225. D. Nalewajek, F. Wudl, M. Kaplan, R.D. Bereman, J. Dorfman, J. Bordner, Inorg. Chem. 22 (1983) 4113.
226. a) R. Gompper, R. Weiß, Angew. Chem. 80 (1968) 277; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 7 (1968) 296.
b) R. Weiß, R. Gompper, Tetrahedron Lett. 1970, 481.
c) R. Gompper, R. Guggenberger, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 159.
227. a) F. Challenger, E.A. Mason, E.C. Holdsworth, R. Emmott, J. Chem. Soc. 1953, 292.
b) R. Mayer, B. Gebhardt, Chem. Ber. 97 (1964) 1298.
228. E. Campaigne, R.D. Hamilton, N.W. Jacobsen, J. Org. Chem. 29 (1964) 1708.
229. Lit. 183, S. 327.
230. O.W. Webster, J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 1820.
231. a) M. Regitz, Angew. Chem. 79 (1967) 786; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6 (1967) 733.
b) M. Regitz, Synthesis 1972, 351.
232. a) P. Gronski, K. Hartke, H. Burzlaff, R. Böhme, A. Schaukat, Chem. Ber. 110 (1977) 3689.
b) P. Gronski, K. Hartke, Chem. Ber. 111 (1978) 272.
233. a) G. Seitz, Chem. Ber. 101 (1968) 585.
b) H. Nozaki, D. Tunemoto, Z. Morita, K. Nakamura, K. Watanabe, M. Takaku, K. Kondo, Tetrahedron 23 (1967) 4279.
234. K.H. Pausacher, J. Chem. Soc. 1953, 107.
235. a) K. Friedrich, W. Amann, H. Fritz, Chem. Ber. 111 (1978) 2099.
b) K. Friedrich, W. Amann, H. Fritz, Chem. Ber. 112 (1979) 1267.
236. W. Krasuski, M. Regitz, J. Heterocycl. Chem. 22 (1985) 1179.

237. a) K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, Synthesis 1977, 861.
b) K. Akiba, K. Ishikawa, N. Inamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (1978) 2674.
238. A.F. Cook, J.G. Moffatt, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 740.
239. D.E.C. Corbridge in Topics in Phosphorous Chemistry, Vol. 6, p. 237, Interscience, New York 1969.
240. a) L. Horner, H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. 627 (1959) 142.
b) L.C. Thomas, R.A. Chittenden, Spectrochim. Acta 21 (1965) 1905.
241. T.A. Albright, M.D. Gordon, W.J. Freeman, E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 98 (1976) 6249.
242. a) G.A. Gray, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 2132.
b) T.A. Albright, S.V. DeVoe, W.J. Freeman, E.E. Schweizer, J. Org. Chem. 40 (1975) 1650.
c) T.A. Albright, W.J. Freeman, E.E. Schweizer, J. Org. Chem. 40 (1975) 3437.
d) T.A. Albright, W.J. Freeman, E.E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 2942.
243. J.C.J. Bart, J. Chem. Soc. B 1969, 350.
244. L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962) 3374.
245. E. Fanghänel, G. Schukat, J. Schützendübel, W. Humsch, J. Prakt. Chem. 325 (1983) 976.
246. J.H. Perlstein, Angew. Chem. 89 (1977) 534; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16 (1977) 519.
247. a) Autorenkollektiv, Organikum, 13. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1974.
b) W. Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart, 1975.
248. O. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34 (1901) 930.
249. C. Wurster, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12 (1879) 522.
250. K. Conrow, Org. Synth. 43 (1963) 101.

LEBENS LAUF

Gerhard Nilz

14. 1. 1958 geboren in Pöttmes (Kreis Aichach/Friedberg)
Eltern: Otto Nilz, städt. Angestellter
Martha Nilz, geb. Eberl
- verheiratet seit dem 26. 7. 1985 mit
Claudia Nilz, geb. Brandl
- Sept. 1964 Eintritt in die Volksschule Bonstetten
- Sept. 1968 Übertritt an das Mathematisch-naturwissenschaft-
liche Gymnasium Neusäß (Kreis Augsburg)
- Mai 1977 Abitur
- Juli 1977 -
- Sept. 1978 Grundwehrdienst in München und Ingolstadt
- Nov. 1978 Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-
Maximilians Universität München
- Mai 1981 Diplom-Vorprüfung
- Juli 1983 Mündlicher Teil der Diplom-Hauptprüfung
- Sept. 1983 -
- Juni 1984 Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von
Prof. Dr. R. Gompper
Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft
- Aug. 1984 -
- Juli 1988 Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von
Prof. Dr. R. Gompper
Tätigkeit als vollbeschäftigter wissenschaftlicher
Mitarbeiter

